

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 6 月 16 日 (16.06.2005)

PCT

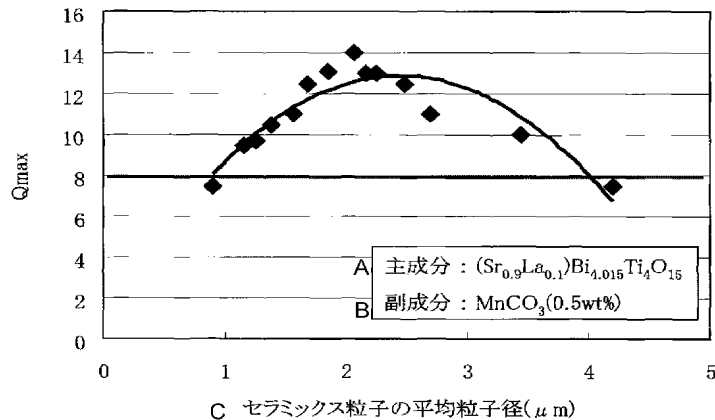
(10) 国際公開番号
WO 2005/054153 A1

- (51) 国際特許分類: C04B 35/475 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): TDK 株式会社 (TDK CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目 13 番 1 号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/018034
- (22) 国際出願日: 2004 年 12 月 3 日 (03.12.2004) (72) 発明者; および
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 塚田 岳夫 (TSUKADA, Takeo) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目 13 番 1 号 TDK 株式会社内 Tokyo (JP). 東 智久 (AZUMA, Tomohisa) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目 13 番 1 号 TDK 株式会社内 Tokyo (JP). 廣瀬 正和 (HIROSE, Masakazu) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目 13 番 1 号 TDK 株式会社内 Tokyo (JP). 岡 均 (OKA, Hitoshi) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目 13 番 1 号 TDK 株式会社内 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-405814 2003 年 12 月 4 日 (04.12.2003) JP
特願 2003-427462 2003 年 12 月 24 日 (24.12.2003) JP
特願 2003-427399 2003 年 12 月 24 日 (24.12.2003) JP

[続葉有]

(54) Title: PIEZOELECTRIC CERAMIC AND PIEZOELECTRIC DEVICE

(54) 発明の名称: 圧電セラミックスおよび圧電素子



A PRIMARY COMPONENT
B SECONDARY COMPONENT
C AVERAGE PARTICLE SIZE OF CERAMIC PARTICLES (μM)

(57) Abstract: A piezoelectric ceramic containing at least Sr, Ln (Ln is a lanthanoid element), Bi, Ti, and O and including ceramic particles that contains as a primary component a bismuth laminar compound containing $\text{M}^{\text{II}}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ crystals (M^{II} is an element constituted of Sr and Ln) and as a secondary component a manganese oxide. The average particle size of the ceramic particles measured by the chord length measuring method is 0.8 to 4.7 μm . A piezoelectric device comprising this piezoelectric ceramic as a piezoelectric body is also disclosed. The piezoelectric ceramic exhibits high Q_{max} in a third harmonic mode of thickness longitudinal vibration, especially in a relatively high frequency band (e.g., 16 to 65 MHz) and a piezoelectric device such as a resonator has the piezoelectric ceramic as a piezoelectric body.

(57) 要約: 少なくとも Sr、Ln (ただし、Ln はランタノイド元素)、Bi、Ti および O を含有し、 $\text{M}^{\text{II}}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 型結晶 (M^{II} は Sr および Ln で構成される元素)

[続葉有]

WO 2005/054153 A1



(74) 代理人: 前田 均, 外(MAEDA, Hitoshi et al.); 〒1010051 東京都千代田区神田神保町 1 丁目 1 番 1 7 号 東京堂神保町第3ビル 2 階 前田・西出国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

を含むビスマス層状化合物を主成分とし、副成分として、Mn の酸化物を含有するセラミックス粒子を有する圧電セラミックスであり、該セラミックス粒子のコード長さ測定法による平均粒子径が、 $0.8 \sim 4.7 \mu\text{m}$ である圧電セラミックス、およびその圧電セラミックスを圧電体として有する圧電素子。厚み縦振動の三次高調波モード、比較的高い周波数帯域（たとえば $16 \sim 65 \text{MHz}$ ）における厚み縦振動の三次高調波モードにおいて、大きな Q_{max} を有する圧電セラミックス、およびその圧電セラミックスを圧電体として有するレゾネータなどの圧電素子を提供することができる。

明 細 書

圧電セラミックスおよび圧電素子

技術分野

- [0001] 本発明は、ビスマス層状化合物を含む圧電セラミックス、該圧電セラミックスを圧電体とするレゾネータなどの圧電素子に関し、特に、大きな Q_{\max} を有する圧電セラミックスおよび圧電素子に関する。

背景技術

- [0002] 圧電セラミックスは、外部から応力を受けることによって電気分極が変化する圧電効果と、電界を印加することにより歪みを発生する逆圧電効果とを有する材料である。圧電セラミックスは、レゾネータやフィルター等の電子機器分野だけではなく、センサやアクチュエータといった電荷や変位を利用する製品等で幅広く使用されている。
- [0003] 現在、実用化されている圧電セラミックスの大部分は、正方晶系または菱面体晶系のPZT(PbZrO_3 — PbTiO_3 固溶体)系や、正方晶系のPT(PbTiO_3)系などのペロブスカイト構造を有する強誘電体が一般的である。そして、これらに様々な副成分を添加し、様々な要求特性への対応が図られている。
- [0004] しかし、PZT系やPT系の圧電セラミックスは、実用的な組成ではキュリー点が200〜400℃程度のものが多く、それ以上の温度では常誘電体となり、圧電性が消失してしまう。そのため、高温で使用される用途、例えば原子炉制御用センサなどには、適用不可能である。
- [0005] また、上記PZT系やPT系の圧電セラミックスは、酸化鉛(PbO)を60〜70質量%程度と比較的多く含んでおり、この酸化鉛は、低温でも揮発性が高く、環境的な面からも好ましいものではない。
- [0006] 上記問題の解決を目的とし、キュリー点が高く、酸化鉛を含有しない圧電セラミックスとして、ビスマス層状化合物を含有する圧電セラミックスが提案されている(たとえば特許文献1〜3)。特許文献1には、 $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ を主結晶相とし、BaとTiとの複合酸化物で構成される副結晶相を全重量中4〜30モル%含有する圧電磁器(圧電セラミックス)が開示されている。特許文献2には、Sr、Bi、TiおよびLn(ランタノイド)を

含有し、 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 型結晶を含むビスマス層状化合物と、Mn酸化物とを含有する圧電セラミックスが開示されている。さらに、特許文献3には、 M^{II} (M^{II} はSr、BaおよびCaから選択される元素)、Bi、TiならびにOを含有し、 $\text{M}^{\text{II}}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 型結晶を含むビスマス層状化合物を含有する圧電セラミックスが開示されている。

[0007] 圧電素子のひとつであるレゾネータは、インダクターとして使用される。そのため、レゾネータの圧電体として使用される圧電セラミックスには、 Q_{max} が大きいことが求められている。 Q_{max} とは、位相角の最大値を θ_{max} としたときの $\tan \theta_{\text{max}}$ である。すなわち、Xをリアクタンス、Rをレジスタンスとした場合、共振周波数と反共振周波数との間における $Q (= |X|/R)$ の最大値である。なお、 Q_{max} は測定周波数により値が変化する性質があり、測定周波数が高くなると、 Q_{max} は低くなる傾向にある。

[0008] 特許文献1に開示されている圧電セラミックスは、電気機械結合係数 k_r の向上は達成されているものの、 Q_{max} については不十分である。そのため、レゾネータの圧電体として使用可能な圧電特性を備えているとは言い難い。特許文献2に開示されている圧電セラミックスは、 Q_{max} は大きいものの、この Q_{max} は、厚み縦振動の基本波モードでの Q_{max} である。そのため、厚み縦振動の三次高調波を用いる圧電セラミックス、あるいは、厚みすべり振動を用いる圧電セラミックスとしては、十分な圧電特性は得られていない。

[0009] 特許文献3においては、当該発明に係る圧電セラミックスの厚み縦振動の三次高調波モードにおける Q_{max} の評価を行っているが、この評価は10MHz程度の比較的低い周波数で行われている。一般に、測定周波数が高くなるにつれ、圧電セラミックスの Q_{max} は小さくなる傾向がある。そのため、特許文献3に記載の圧電セラミックスでは、近年、切望されている高周波化への対応が困難である。

[0010] 具体的には、この特許文献3には、主成分として $\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 型結晶、あるいは、 $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 型結晶を含み、副成分としてMnOを含有する圧電セラミックスが開示されている。しかしながら、この圧電セラミックスは、10MHz程度の比較的低い周波数においても、十分な Q_{max} が得られていない。そのため、測定周波数がさらに高くなると、 Q_{max} は、さらに低下してしまうと考えられる。

[0011] また、特許文献3には、上述した厚み縦振動を利用する圧電セラミックスだけでなく

、厚みすべり振動を利用する圧電セラミックスも開示されている。この文献によると、厚みすべり振動の基本波モードで比較的高い Q_{\max} を有する圧電セラミックスが得られている。しかしながら、このような厚みすべり振動を利用する圧電セラミックスにおいても、レゾネータの性能向上という観点より、厚みすべり振動の基本波モードでの Q_{\max} のさらなる向上も求められている。

[0012] なお、この特許文献3には、錘状または針状の形状を持つセラミックス粒子(結晶粒)が記載されている。そして、長軸方向における平均粒子径(平均結晶粒径)も示されている。しかしながら、この長軸方向のみを考慮した平均粒子径は、粒子の1方向の長さのみを表すものであり、セラミックス粒子の実際の粒子形状が、考慮されている訳ではない。

[0013] さらに、圧電体の振動モードは、発振周波数によって変わり、理論的には圧電体の厚みが薄いほど共振周波数も高くなる。したがって、高周波数に対応するためには、圧電体を薄層化することが有効であるが、圧電体の薄層化には、物理的な限界がある。そこで、厚み縦振動を利用する圧電セラミックスにおいては、高周波へ対応するために、目的とする周波数以下で発振させ、その高調波、たとえば三次高調波を利用するという手法がとられている。そして、さらなる高周波数化へ対応のため、より高い周波数での厚み縦振動の三次高調波モードにおいて、優れた圧電特性、たとえば Q_{\max} が高いことが求められている。

特許文献1:特開2000-159574号公報

特許文献2:特開2000-143340号公報

特許文献3:特開2001-192267号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0014] 本発明の目的は、比較的高い周波数帯域(たとえば16-65MHz)における厚み縦振動の三次高調波モードにおいて、大きな Q_{\max} を有する圧電セラミックスおよび、このような圧電セラミックスを圧電体として有する圧電セラミックスレゾネータなどの圧電素子を提供することである。

[0015] また、本発明は、厚みすべり振動の基本波モード(たとえば4-12MHz、特に8M

Hz)において、大きな Q_{\max} を有する圧電セラミックスおよび、このような圧電セラミックスを圧電体として有する圧電セラミックスレゾネータなどの圧電素子を提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

- [0016] 本発明者等は、圧電セラミックスを構成するセラミックス粒子の粒子径と、 Q_{\max} との間で何らかの相関があるのではないかとこの前提の下に実験を進めたところ、焼成後のセラミックス粒子の平均粒子径を所定範囲に制御することで、圧電セラミックスの Q_{\max} の値を、低い周波数で測定したときはもとより、高い周波数で測定したときでも大きくすることができることを見出し、本発明を完成させた。
- [0017] 上記目的を達成するために、本発明の第1の観点によれば、セラミックス粒子を有する圧電セラミックスであって、前記セラミックス粒子が、少なくともSr、Ln(ただし、Lnはランタノイド元素)、Bi、TiおよびOを含有し、 $M^{II} Bi_4 Ti_4 O_{15}$ 型結晶(M^{II} はSrおよびLnで構成される元素)を含むビスマス層状化合物を主成分とし、副成分として、Mnの酸化物を含有し、かつ、コード長さ測定法による平均粒子径が、 $0.8 \sim 4.7 \mu m$ であることを特徴とする圧電セラミックスが提供される。
- [0018] 第1の観点に係る圧電セラミックスにおいて、好ましくは、前記 $M^{II} Bi_4 Ti_4 O_{15}$ 型結晶(M^{II} はSrおよびLnで構成される元素)が、組成式 $(Sr_{\alpha} Ln_{\beta}) Bi_{\gamma} Ti_4 O_{15}$ で表され、前記組成式中の α が $\alpha = 1 - \beta$ 、 β が $0.01 \leq \beta \leq 0.50$ 、 γ が $3.80 \leq \gamma \leq 4.50$ である。
- [0019] 第1の観点に係る圧電セラミックスにおいて、好ましくは、前記Mnの酸化物の含有量が、MnO換算で $0.1 \sim 1.0$ 重量%である。
- [0020] 第1の観点に係る圧電セラミックスは、好ましくは、以下の条件に制御された焼成工程を経て製造される。
- 焼成温度は、 $1050 \sim 1250^{\circ}C$ であることが好ましく、さらに好ましくは $1100 \sim 1200^{\circ}C$ である。

焼成時間は、1～8時間程度であることが好ましい。

焼成温度や焼成時間が変化すると、圧電セラミックスを構成するセラミックス粒子の平均粒子径も変化する傾向にある。そのため、第1の観点においては、セラミックス粒子の平均粒子径を制御するという観点より、上記条件で焼成を行うことが好ましい。

[0021] 第1の観点に係る圧電素子は、上記いずれかに記載の圧電セラミックスで構成してある圧電体を有する。

[0022] 第1の観点に係る圧電素子においては、たとえば16～65MHzといった比較的高い周波数帯域における厚み縦振動の三次高調波に対する共振周波数と反共振周波数との間における Q ($Q = |X|/R$; X はリアクタンス、 R はレジスタンス)の最大値 Q_{\max} を大きくすることができる。

[0023] 第1の観点に係る圧電素子においては、たとえば、16～25MHz程度における Q_{\max} を、好ましくは8以上、25～40MHz程度における Q_{\max} を、好ましくは7以上、45～55MHz程度における Q_{\max} を、好ましくは6.5以上、55～65MHz程度における Q_{\max} を、好ましくは6以上とすることができる。

[0024] 特に、第1の観点に係る圧電素子においては、24MHzにおける厚み縦振動の三次高調波に対する共振周波数と反共振周波数との間における Q の最大値 Q_{\max} が、8以上であることが好ましく、さらに好ましくは9以上である。

[0025] 24MHzにおける厚み縦振動の三次高調波モードにおける使用用途としては、HD D制御IC用やプリンター制御IC用等が挙げられ、本発明の第1の観点に係る圧電素子は、これらの用途に好適に用いることができる。当該用途に使用する場合には、好ましくは、24MHzにおける厚み縦振動の三次高調波モードにおける Q_{\max} が8以上である圧電素子が求められる。

[0026] また、本発明の第2の観点によれば、

セラミックス粒子を有する圧電セラミックスであって、
前記セラミックス粒子が、

少なくともCa、Ln(ただし、Lnはランタノイド元素)、Bi、TiおよびOを含有し、 $M^{II}Bi_4Ti_4O_{15}$ 型結晶(M^{II} はCaおよびLnで構成される元素)を含むビスマス層状化合物を主成分とし、

副成分として、Mnの酸化物を含有し、かつ、
コード長さ測定法による平均粒子径が、 $1.0 \sim 4.5 \mu\text{m}$ であることを特徴とする圧電セラミックスが提供される。

[0027] 第2の観点に係る圧電セラミックスにおいて、好ましくは、前記 M^{II} $\text{Bi}_4 \text{Ti}_4 \text{O}_{15}$ 型結晶(M^{II} はCaおよびLnで構成される元素)が、組成式 $(\text{Ca}_{1-\beta} \text{Ln}_{\beta}) \text{Bi}_{\gamma} \text{Ti}_4 \text{O}_{15}$ で表され、前記組成式中の β が $0.01 \leq \beta \leq 0.5$ 、 γ が $3.80 \leq \gamma \leq 4.20$ である。

[0028] 第2の観点に係る圧電セラミックスにおいて、好ましくは、前記Mnの酸化物の含有量が、MnO換算で $0.1 \sim 1.0$ 重量%である。

[0029] 第2の観点に係る圧電セラミックスは、好ましくは、以下の条件に制御された焼成工程を経て製造される。

焼成温度は、 $1100 \sim 1250^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、さらに好ましくは $1150 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ である。

焼成時間は、 $1 \sim 3$ 時間程度であることが好ましい。

焼成温度や焼成時間が変化すると、圧電セラミックスを構成するセラミックス粒子の平均粒子径も変化する傾向にある。そのため、第2の観点においては、セラミックス粒子の平均粒子径を制御するという観点より、上記条件で焼成を行うことが好ましい。

[0030] 第2の観点に係る圧電素子は、上記記載の圧電セラミックスで構成してある圧電体を有する。

[0031] 第2の観点に係る圧電素子は、たとえば $16 \sim 65 \text{MHz}$ といった比較的高い周波数帯域における厚み縦振動の三次高調波に対する共振周波数と反共振周波数との間における Q ($Q = |X|/R$; X はリアクタンス、 R はレジスタンス)の最大値 Q_{max} を大きくすることができる。

[0032] 第2の観点に係る圧電素子においては、たとえば、 $16 \sim 25 \text{MHz}$ 程度における Q_{max} を、好ましくは8以上、 $25 \sim 40 \text{MHz}$ 程度における Q_{max} を、好ましくは7以上、 $45 \sim 55 \text{MHz}$ 程度における Q_{max} を、好ましくは6.5以上、 $55 \sim 65 \text{MHz}$ 程度における Q_{max} を、好ましくは6以上とすることができる。

[0033] 特に、第2の観点に係る圧電素子においては、 60MHz における厚み縦振動の三

次高調波に対する共振周波数と反共振周波数との間における Q の最大値 Q_{\max} が、6以上であることが好ましく、さらに好ましくは6.2以上である。

[0034] 60MHzにおける厚み縦振動の三次高調波モードにおける使用用途としては、パソコン、特にハードディスクのマイコン制御用や、プリンター用のマイコン制御用等が挙げられ、本発明の第2の観点に係る圧電素子は、これらの用途に好適に用いることができる。当該用途に使用する場合には、好ましくは、60MHzにおける厚み縦振動の三次高調波モードにおける Q_{\max} が6以上である圧電素子が求められる。

[0035] また、本発明の第3の観点によれば、
セラミックス粒子を有する圧電セラミックスであって、
前記セラミックス粒子が、
少なくともBa、Sr、Ln（ただし、Lnはランタノイド元素）、Bi、TiおよびOを含有し、
 $M^{II} Bi_4 Ti_4 O_{15}$ 型結晶（ M^{II} はBa、SrおよびLnで構成される元素）を含むビスマス層状化合物を主成分とし、
副成分として、Mnの酸化物とGeの酸化物とを含有し、かつ、
コード長さ測定法による平均粒子径が、 $0.4 \sim 3.2 \mu m$ であることを特徴とする圧電セラミックスが提供される。

[0036] 第3の観点に係る圧電セラミックスにおいて、好ましくは、前記 $M^{II} Bi_4 Ti_4 O_{15}$ 型結晶（ M^{II} はBa、SrおよびLnで構成される元素）が、組成式 $(Ba_{1-\alpha-\beta} Sr_{\alpha} Ln_{\beta}) Bi_{\gamma} Ti_4 O_{15}$ で表され、前記組成式中の α が $0.1 \leq \alpha \leq 0.6$ 、 β が $0.05 \leq \beta \leq 0.5$ 、 γ が $3.90 \leq \gamma \leq 4.30$ である。

[0037] 第3の観点に係る圧電セラミックスにおいて、好ましくは、前記Mnの酸化物の含有量が、MnO換算で $0.1 \sim 1.0$ 重量%であり、前記Geの酸化物の含有量が、 GeO_2 換算で $0.05 \sim 0.5$ 重量%である。

[0038] 第3の観点に係る圧電セラミックスは、好ましくは、以下の条件に制御された焼成工程を経て製造される。

焼成温度は、 $1000 \sim 1200^{\circ}C$ であることが好ましく、さらに好ましくは $1050 \sim 1150^{\circ}C$ である。

焼成時間は、 $1 \sim 8$ 時間程度であることが好ましい。

焼成温度や焼成時間が変化すると、圧電セラミックスを構成するセラミックス粒子の平均粒子径も変化する傾向にある。そのため、第3の観点においては、セラミックス粒子の平均粒子径を制御するという観点より、上記条件で焼成を行うことが好ましい。

[0039] 第3の観点に係る圧電素子は、上記記載の圧電セラミックスで構成してある圧電体を有する。

[0040] 第3の観点に係る圧電素子においては、好ましくは、4～12MHzにおける厚みすべり振動の基本波に対する共振周波数と反共振周波数との間における Q ($Q = |X|/R$; X はリアクタンス、 R はレジスタンス)の最大値 Q_{\max} を大きくすることができる。

[0041] 第3の観点に係る圧電素子においては、たとえば、4～6MHz程度における Q_{\max} を、好ましくは17以上、10～12MHz程度における Q_{\max} を、好ましくは23以上とすることができる。

[0042] 特に、第3の観点に係る圧電素子においては、8MHzにおける厚みすべり振動の基本波に対する共振周波数と反共振周波数との間における Q の最大値 Q_{\max} が、23以上であることが好ましく、さらに好ましくは25以上、特に好ましくは27以上である。

[0043] 8MHzにおける厚みすべり振動の基本波モードにおける使用用途としては、車載用のIC制御用や、AV機器コントロール用のIC用等が挙げられ、本発明の第3の観点に係る圧電素子は、これらの用途に好適に用いることができる。当該用途に使用する場合においては、好ましくは、8MHzにおける厚みすべり振動の基本波モードにおける Q_{\max} が23以上である圧電素子が求められる。

[0044] 本発明の第1の観点、第2の観点および第3の観点においては、セラミックス粒子の平均粒子径は、セラミックス粒子の形状を球と仮定して平均粒子径を測定するコード長さ測定法によって測定される。このコード長さ測定法においては、セラミックス粒子を球と仮定して平均粒子径を測定するため、セラミックス粒子の実際の粒子形状が、平均粒子径に反映される。

[0045] 本発明者等は、実験により、コード長さ測定法により測定した平均粒子径と Q_{\max} の間には、一定の相関関係があること、すなわち焼成後のセラミックス粒子の平均粒子径が小さすぎても、大きすぎても Q_{\max} が小さくなるという関係を見出した。一方、特許文献3(特開2001-192267号公報)に記載されているような、長軸方向のみを考

慮した平均粒子径と、 Q_{\max} との間には、上述したような一定の相関関係を見出すことができなかった。この理由については、必ずしも明らかではないが、この特許文献3のように、長軸方向のみを考慮した平均粒子径においては、その平均粒子径の値が、セラミックス粒子の実際の粒子形状を反映していないためによると考えられる。

[0046] 本発明の第1の観点、第2の観点および第3の観点においては、 $M^{II} Bi_4 Ti_4 O_{15}$ 型結晶は、 $M^{II} Bi_4 Ti_4 O_{15}$ 付近の組成であれば良く、これらから偏倚していても良い。たとえば、Tiに対するBiの比率が、化学量論組成から若干ずれても良いし、また、 M^{II} サイトを主に置換していると考えられる各元素は、一部が他のサイトを置換していても良い。なお、本発明において、上記 M^{II} サイトを主に置換していると考えられる各元素は、第1の観点においてはSrおよびLnであり、第2の観点においてはCaおよびLnであり、第3の観点においてはBa、SrおよびLnである。

[0047] また、本発明の圧電セラミックスは、 $M^{II} Bi_4 Ti_4 O_{15}$ 型結晶を含むビスマス層状化合物を主成分としており、実質的にこの結晶から構成されていることが好ましいが、完全に均質でなくてもよく、たとえば異相を含んでいてもよい。

[0048] 本発明において、 Q_{\max} とは、位相角の最大値を θ_{\max} としたときの $\tan \theta_{\max}$ である。すなわち、Xをリアクタンス、Rをレジスタンスとしたとき、共振周波数と反共振周波数の間における $Q (= |X| / R)$ の最大値である。 Q_{\max} が大きいほど発振が安定し、また、低電圧での発振が可能となる。

[0049] 本発明の第1の観点、第2の観点および第3の観点に係る圧電素子としては、特に限定されないが、圧電セラミックスレゾネータ、フィルター、センサ、アクチュエータなどが例示される。

発明の効果

[0050] 上述した特許文献3のように、比較的低い周波数帯域での使用を前提として、圧電セラミックスを構成する焼成後のセラミックス粒子の平均粒子径を、長軸方向についてのみ調整した場合、これをそのままの状態の高い周波数帯域で使用すると、十分に大きな Q_{\max} の値が得られないことが多い。特に、特許文献3においては、Srを含むビスマス層状化合物と、Mnの化合物とを含有する圧電セラミックスは、10MHz程度と低い周波数において、 Q_{\max} が、7.6と低い値となっている。

- [0051] これに対し、本発明の第1の観点に係る圧電セラミックスは、Srを含むビスマス層状化合物と、Mnの化合物とを含有する特定組成を有し、かつ平均粒子径が所定範囲に制御されているセラミックス粒子を有している。このため、たとえば、16〜65MHzといった比較的高い周波数帯域における厚み縦振動の三次高調波モードで測定された圧電セラミックスの Q_{\max} の値を大きくすることができる。具体的には、たとえば、24MHzにおける Q_{\max} の値を、好ましくは、8以上とすることができる。その結果、近年、切望されている高周波数帯域での使用が期待できる。
- [0052] 第1の観点に係る圧電素子は、上記第1の観点に係る圧電セラミックスで構成してある圧電体を有する。このため、比較的高い周波数帯域における厚み縦振動の三次高調波モードで測定された Q_{\max} の値が大きく、高周波数帯域で使用可能である。
- [0053] また、本発明の第2の観点に係る圧電セラミックスは、Caを含むビスマス層状化合物と、Mnの化合物とを含有する特定組成を有し、かつ平均粒子径が所定範囲に制御されているセラミックス粒子を有している。このため、たとえば、16〜65MHzといった比較的高い周波数帯域における厚み縦振動の三次高調波モードで測定された圧電セラミックスの Q_{\max} の値を大きくすることができる。具体的には、たとえば、60MHzにおける Q_{\max} の値を、好ましくは、6以上とすることができる。その結果、近年、切望されている高周波数帯域での使用が期待できる。
- [0054] 第2の観点に係る圧電素子は、上記第2の観点に係る圧電セラミックスで構成してある圧電体を有する。このため、比較的高い周波数帯域における厚み縦振動の三次高調波モードで測定された Q_{\max} の値が大きく、高周波数帯域で使用可能である。
- [0055] さらに、第3の観点に係る圧電セラミックスは、Ba、Srを含むビスマス層状化合物と、MnおよびGeの化合物とを含有する特定組成を有し、かつ平均粒子径が所定範囲に制御されているセラミックス粒子を有している。このため、たとえば、4〜12MHz程度の周波数帯域における厚みすべり振動の基本波モードで測定された圧電セラミックスの Q_{\max} の値を大きくすることができる。具体的には、たとえば、8MHzにおける厚みすべり振動の基本波モードにおける Q_{\max} を、好ましくは23以上、さらに好ましくは25以上、特に好ましくは27以上とすることができる。

図面の簡単な説明

- [0056] [図1]図1は本発明の一実施形態に係る圧電セラミックスレゾネータの斜視図である。
- [図2]図2は本発明の一実施形態に係る圧電セラミックスレゾネータの断面図である。
- [図3]図3は本発明におけるセラミックス粒子の平均粒子径の測定方法を説明するための図である。
- [図4]図4は本発明の実施例における実施例1-1の圧電セラミックスの圧電体層のSEM写真である。
- [図5]図5は本発明の実施例における実施例1-1のセラミックス粒子の平均粒子径と Q_{\max} との関係を示すグラフである。
- [図6]図6は本発明の実施例における実施例1-2のセラミックス粒子の平均粒子径と Q_{\max} との関係を示すグラフである。
- [図7]図7は本発明の実施例における実施例1-3のセラミックス粒子の平均粒子径と Q_{\max} との関係を示すグラフである。
- [図8]図8は本発明の実施例における実施例1-4のセラミックス粒子の平均粒子径と Q_{\max} との関係を示すグラフである。
- [図9]図9は本発明の実施例における実施例2-1の圧電セラミックスの圧電体層のSEM写真である。
- [図10]図10は本発明の実施例における実施例2-1のセラミックス粒子の平均粒子径と Q_{\max} との関係を示すグラフである。
- [図11]図11は本発明の実施例における実施例2-2のセラミックス粒子の平均粒子径と Q_{\max} との関係を示すグラフである。
- [図12]図12は本発明の実施例における実施例2-3のセラミックス粒子の平均粒子径と Q_{\max} との関係を示すグラフである。
- [図13]図13は本発明の実施例における実施例2-4のセラミックス粒子の平均粒子径と Q_{\max} との関係を示すグラフである。
- [図14]図14は本発明の実施例における実施例3-1の圧電セラミックスの圧電体層のSEM写真である。
- [図15]図15は本発明の実施例における実施例3-1のセラミックス粒子の平均粒子径と Q_{\max} との関係を示すグラフである。

[図16]図16は本発明の実施例における実施例3-2のセラミックス粒子の平均粒子径と Q_{\max} との関係を示すグラフである。

[図17]図17は本発明の実施例における実施例3-3のセラミックス粒子の平均粒子径と Q_{\max} との関係を示すグラフである。

[図18]図18は本発明の実施例における実施例3-4のセラミックス粒子の平均粒子径と Q_{\max} との関係を示すグラフである。

[図19]図19は本発明の実施例における実施例3-5のセラミックス粒子の平均粒子径と Q_{\max} との関係を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

[0057] 以下、本発明を、図面に示す実施形態に基づき説明する。

本実施形態では、圧電素子として、圧電セラミックスを有する圧電セラミックスレゾネータを有する積層チップバリスタを例示して説明する。

[0058] 第1実施形態

第1実施形態は、圧電セラミックスが、少なくともSr、Ln、Bi、TiおよびOを含有し、 $M^{II}Bi_4Ti_4O_{15}$ 型結晶(M^{II} はSrおよびLnで構成される元素)を含むビスマス層状化合物を主成分とし、副成分として、Mnの酸化物を含有するとともに、平均粒径が所定範囲に制御されたセラミックス粒子を有することを特徴とする。

[0059] 第1実施形態の圧電セラミックスおよび圧電セラミックスレゾネータは、16〜65MHz、特に24MHzにおける厚み縦振動の三次高調波に対する共振周波数と反共振周波数との間における Q の最大値 Q_{\max} を大きくすることができる。

[0060] 以下、本発明の第1実施形態について説明する。

圧電セラミックスレゾネータ

図1および図2に示すように、第1実施形態に係る圧電セラミックスレゾネータ1は、圧電体層2が、2つの振動電極3に挟まれた構成のレゾネータ素子本体10を有する。振動電極3は、圧電体層2の上面の中央に形成され、同様に、下面にも形成される。レゾネータ素子本体10の形状に特に制限はないが、通常、直方体状とされる。また、その寸法にも特に制限はなく、用途に応じて適当な寸法とすればよいが、通常、縦1.0〜4.0mm×横0.5〜4.0mm×高さ50〜300 μ m程度である。

[0061] 圧電体層2は、本発明の第1の観点に係る圧電セラミックスを含有する。

第1の観点に係る圧電セラミックスは、セラミックス粒子を有する。

セラミックス粒子は、ビスマス層状化合物を含有する主成分と、副成分として、少なくともMnの酸化物を含有する。

[0062] 上記ビスマス層状化合物は、擬ペロブスカイト構造層が一对のBiおよびOの層の間にサンドイッチされているような層状構造を有する。

第1実施形態では、ビスマス層状化合物は、少なくともSr、Ln(ただし、Lnはランタノイド元素)、Bi、TiおよびOを含有し、 $M^{II} Bi_4 Ti_4 O_{15}$ 型結晶を含む。第1実施形態においては、この $M^{II} Bi_4 Ti_4 O_{15}$ 型結晶における M^{II} はSrおよびLnで構成される元素とし、 $M^{II} Bi_4 Ti_4 O_{15}$ 型結晶は、組成式 $(Sr_{\alpha} Ln_{\beta}) Bi_{\gamma} Ti_4 O_{15}$ で表されることが好ましい。なお、本発明において、酸素(O)量は、上記式の化学量論組成から若干偏倚してもよい。

[0063] 上記組成式中の α は、Srの原子数を表す。 α は、 $\alpha = 1 - \beta$ であることが好ましい。すなわち、第1実施形態においては、Srの量は、 M^{II} サイト中におけるLnの量(β の値)に応じて決定されれば良い。

[0064] 上記組成式中の β は、 $0.01 \leq \beta \leq 0.50$ であることが好ましく、さらに好ましくは $0.05 \leq \beta \leq 0.30$ である。 β はLnの原子数を表す。Lnは、 Q_{\max} を向上させる効果がある。ここで、Lnはランタノイド元素を表しており、ランタノイド元素は、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuであり、これらの中で特に、La、Pr、Ho、Gd、SmおよびErから選ばれる少なくとも1種の元素が好ましい。 β の値が小さ過ぎると Q_{\max} が低くなる傾向にあり、同様に、大き過ぎても Q_{\max} が低くなる傾向にある。なお、第1実施形態では、 Q_{\max} は、24MHzにおける厚み縦振動の三次高調波モードでの値を意味している。

[0065] 前記組成式中の γ は、 $3.80 \leq \gamma \leq 4.50$ であることが好ましく、さらに好ましくは $3.90 \leq \gamma \leq 4.20$ である。 γ はBiの原子数を表す。 γ を上記範囲とすることにより、機械的品質係数(Q_m)を向上させることができる。 γ の値が小さ過ぎると、焼結性が悪化し、 Q_{\max} が低下する傾向にあり、大き過ぎると、電気抵抗が低下するため、分極が困難になり、 Q_{\max} が低下する傾向にある。

- [0066] Mnの酸化物の含有量は、MnO換算で0.1～1.0重量%であることが好ましく、さらに好ましくは0.3～0.7重量%である。Mnの酸化物の含有量が少な過ぎると、 $Q_{m,ax}$ が低くなる傾向にあり、多過ぎると、絶縁抵抗が低下し、分極が困難になる傾向にある。
- [0067] また、上記セラミックス粒子には、不純物または微量添加物として、上記以外の化合物、たとえば、Ca、Sn、Mo、W、Y、Zn、Sb、Si、Nb、Taの各元素の酸化物等が含有されていても良い。なお、この場合の含有量は、各元素の酸化物換算で圧電セラミックス全体の0.01重量%以下であることが好ましい。
- [0068] 第1実施形態では、セラミックス粒子が、0.8～4.7 μm の平均粒子径を持つ点に特徴がある。セラミックス粒子の平均粒子径を上記範囲とすることにより、比較的高い周波数帯域(たとえば16～65MHz)における厚み縦振動の三次高調波モードにおける圧電セラミックスの Q_{max} を大きくすることができる。本発明者等は、セラミックス粒子の平均粒子径が小さ過ぎると Q_{max} が低下する傾向にあり、また、大き過ぎても Q_{max} が低下する傾向にあることを、見出した。本発明者等の知見によると、この傾向は、測定周波数が比較的低い場合(たとえば10MHz)よりも、測定周波数を比較的高くした場合(たとえば16～65MHz)において、より顕著である。
- [0069] なお、セラミックス粒子の平均粒子径を上記範囲とすることにより、厚み縦振動の三次高調波モードにおける Q_{max} を大きくすることができる理由については、必ずしも明らかではないが、以下の理由によるためであると考えられる。
- すなわち、セラミックス粒子の平均粒子径を上記所定範囲とすることにより、セラミックス粒子1粒子当たりの圧電セラミックス焼結体内の空孔体積の制御、および焼結体内における空孔の分布の均一化が、可能となるためであると考えられる。
- [0070] 平均粒子径の下限は、0.8 μm 以上であり、好ましくは0.9 μm 以上、さらに好ましくは1.0 μm 以上、特に好ましくは1.20 μm 以上、最も好ましくは1.50 μm 以上である。また、平均粒子径の上限は、4.7 μm 以下であり、好ましくは4.6 μm 以下、さらに好ましくは4.0 μm 以下、より好ましくは3.7 μm 以下、特に好ましくは3.50 μm 以下、最も好ましくは3.30 μm 以下である。
- [0071] なお、本実施形態におけるセラミックス粒子の平均粒子径は、以下に説明するコー

ド長さ測定法により測定する。コード長さ測定法においては、セラミックス粒子の形状を球と仮定して平均粒子径を測定する。図3は、本発明におけるセラミックス粒子の平均粒子径の測定方法を説明するための図である。

[0072] まず、圧電セラミックスから構成される圧電体層2を、圧電体層2を切断し、その切断面について、走査型電子顕微鏡(SEM)によりSEM写真を撮影する。次に、撮影したSEM写真上に、図3に示すように直線を引き、その直線上に存在する粒子の数(粒子数; n)と、その直線上に存在する各粒子について、その直線が粒子を通過する距離(コード長; $L3$)を求める。次に、各粒子のコード長($L3$)の合計($\Sigma L3$)を求め、コード長の合計($\Sigma L3$)を粒子数(n)で除すことにより平均コード長($L3_{(ave)}$; $L3_{(ave)} = \Sigma L3 / n$)を求める。次に、上記にて求めた平均コード長($L3_{(ave)}$)に定数 k ($k=1.5$)を乗じることにより平均粒子径($G_{(ave)}$; $G_{(ave)} = L3_{(ave)} \times 1.5$)を求める。ここで、定数 $k=1.5$ は、セラミックス粒子の形状を球と仮定するために乗じる定数である。なお、図3においては、直線を1本しか引かなかったが、平均粒子径を測定する際には、通常、1枚のSEM写真について、複数の直線を引き、その直線上に存在する粒子について粒子径の測定を行う。

[0073] また、図3より明らかなように、SEM写真上に引いた直線の方角と、セラミックス粒子の長軸の方角とは、必ずしも一致せず、直線とセラミックス粒子とは、通常、任意の方角で交わる。そのため、コード長さ測定法においては、各粒子について、任意の方角で粒子径を測定することになり、結果として、セラミックス粒子の実際の粒子形状が、より反映された平均粒子径となる。

[0074] 第1実施形態においては、セラミックス粒子を、上記所定組成で構成され、かつ、 $0.8 \sim 4.7 \mu m$ の平均粒子径を持つセラミックス粒子とするため、厚み縦振動の三次高調波モードにおいて、大きな Q_{max} を有する圧電セラミックスおよび圧電セラミックスレゾネータを得ることができる。第1実施形態では、このようなセラミックス粒子を有する圧電セラミックスを使用するため、24MHzにおける厚み縦振動の三次高調波モードにおける Q_{max} を、好ましくは8以上、さらに好ましくは9以上とすることができる。

[0075] 圧電体層2の厚さは、特に限定されないが、通常 $50 \sim 300 \mu m$ 程度である。また、第1実施形態においては、圧電体層2の分極方向は、圧電体層2の厚さ方向と同じ

方向とする。

[0076] 振動電極3に含有される導電材は特に限定されないが、たとえば、Agなどを使用できる。また、振動電極3の形状は、特に限定されないが、本実施形態においては、 ϕ 0.5〜3.0mm程度の円形であることが好ましく、厚みは、通常0.5〜5 μ m程度である。

[0077] 圧電セラミックスレゾネータの製造方法

第1実施形態の圧電セラミックスレゾネータ1は、圧電セラミックス原料粉末を造粒し、その後、プレス成形し、焼成を行い圧電体層を作製し、圧電体層を分極処理し、真空蒸着法やスパッタリング法により振動電極を形成することにより製造される。以下、製造方法について具体的に説明する。

[0078] まず、圧電セラミックス原料粉末を構成する主成分原料と副成分原料とを準備する。

主成分原料は、上記したビスマス層状化合物を構成する各元素の酸化物および／または焼成後にこれらの酸化物になる化合物が使用できる。副成分原料は、上記した各副成分の酸化物および／または焼成後にこれらの酸化物になる化合物が使用できる。また、焼成後に酸化物となる化合物としては、たとえば炭酸塩、水酸化物、シュウ酸塩、硝酸塩等が挙げられる。各主成分原料および副成分原料の平均粒径は、1.0〜5.0 μ mであることが好ましい。

[0079] 次に、主成分原料と副成分原料とをボールミル等により湿式混合する。

[0080] 次に、湿式混合を行った原料粉末を、必要に応じて仮成形し、仮焼することにより仮焼物を得る。第1実施形態においては、上記仮焼物は、 $M^{II}Bi_4Ti_4O_{15}$ 型結晶 (M^{II} はSrおよびLnで構成される元素)を含むビスマス層状化合物と、Mnの酸化物および／または焼成後にMnの酸化物になる化合物とを含有する。

[0081] 仮焼の条件としては、仮焼温度は、好ましくは700〜1000℃、さらに好ましくは750〜850℃、仮焼時間は、好ましくは1〜3時間程度である。仮焼温度が低過ぎると、化学反応が不十分となる傾向にあり、仮焼温度が高過ぎると、仮成形体が焼結し始めるため、その後の粉碎が困難となる傾向にある。仮焼は、大気中で行っても良く、また大気中よりも酸素分圧が高い雰囲気または純酸素雰囲気で行っても良い。

- [0082] 次いで、仮焼により得られた仮焼物をスラリー化し、微粉碎を行った後、スラリーを乾燥することにより圧電セラミックス原料粉末を得る。微粉碎は、たとえばボールミル等により湿式粉碎により行うことができる。このとき、スラリーの溶媒として、水もしくはエタノールなどのアルコール、または水とエタノールとの混合溶媒を用いることが好ましい。
- [0083] 上述した微粉碎は、得られる圧電セラミックス原料粉末の個数積算分布における50%径(D50径)が、好ましくは $0.35\sim 1.90\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.40\sim 1.83\mu\text{m}$ となるように行うことが望ましい。なお、D50径は、たとえばレーザー光回折法などによって測定可能である。
- [0084] 次に、上記にて得られた圧電セラミックス原料粉末に必要な応じてバインダーを添加して、造粒し、その後、プレス成形することにより成形体を得る。バインダーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコールに分散剤を添加したもの、エチルセルロースなど、一般的に用いられる有機バインダーを挙げることができる。また、プレス成形する際の加重は、たとえば $100\sim 400\text{MPa}$ とすることができる。
- [0085] 次いで、成形体について、脱バインダー処理を行う。この脱バインダー処理は、 $300\sim 700^{\circ}\text{C}$ の温度で $0.5\sim 5$ 時間程度行うことが好ましい。脱バインダー処理は、大気中で行っても良く、また大気中よりも酸素分圧が高い雰囲気または純酸素雰囲気で行っても良い。
- [0086] 脱バインダー処理を行ったのち、焼成を行い圧電セラミックスの焼結体を得る。焼成は、以下の条件で行うことが好ましい。すなわち、焼成温度は、 $1050\sim 1250^{\circ}\text{C}$ あることが好ましく、さらに好ましくは $1100\sim 1200^{\circ}\text{C}$ である。また、焼成時間は、好ましくは $1\sim 8$ 時間程度である。焼成温度や焼成時間が変化すると、圧電セラミックスを構成するセラミックス粒子の平均粒子径も変化する傾向にあるため、セラミックス粒子の平均粒子径を制御するという観点より、上記条件で焼成を行うことが好ましい。本実施形態においては、焼成条件を上記条件に制御することにより、セラミックス粒子の平均粒子径を制御し、緻密な焼結体を得られ、 Q_{max} を向上させることができるという利点がある。
- [0087] 焼成温度が低すぎると焼結が不十分となる傾向にあり、圧電セラミックスとしての機

能が不十分となる傾向にある。焼成温度が高すぎるとBiが蒸発し、組成のずれが起こったり、セラミックス粒子の平均粒子径が大きくなり過ぎるため、 Q_{\max} が低下する傾向にある。焼成時間が短すぎると、焼結が不十分となる傾向にあり、焼結時間が長すぎると、平均粒子径が大きくなり過ぎたり、Biが蒸発し、空孔の肥大化が起こったりするため、 Q_{\max} が低下する傾向にある。なお、焼成は、大気中で行っても良く、また大気中よりも酸素分圧が高い雰囲気または純酸素雰囲気で行っても良い。

[0088] なお、脱バインダー工程と焼成工程とは連続して行っても良く、別々に行っても良い。

[0089] 次いで、焼成により得られた圧電セラミックスの焼結体を薄板状に切断し、焼結体薄板とし、ラップ研磨により表面加工を行う。焼結体の切断に際しては、カッター、スライサーまたはダイシングソー等の切断機を用いて行うことができる。

[0090] 次いで、薄板状の焼結体の両面に、分極処理用の仮電極を形成する。仮電極を構成する導電材は特に限定されないが、塩化第二鉄溶液によるエッチング処理によって容易に除去できることから、Cuが好ましい。仮電極の形成には、真空蒸着法やスパッタリングを用いることが好ましい。

[0091] 次いで、分極処理用の仮電極を形成した薄板状の焼結体について分極処理を行う。分極処理の条件は、圧電セラミックスの組成に応じて適宜決定すればよいが、通常、分極温度は150〜300℃、分極時間は1〜30分間、分極電界は焼結体の抗電界の1.1倍以上とすればよい。また、第1実施形態においては、焼結体の分極方向が、圧電体層2の厚み方向と同じ方向となるように、分極処理を行う。

[0092] 次いで、分極処理を行った焼結体から、エッチング処理などにより、仮電極を除去し、所望の素子形状となるように切断し、振動電極3を形成する。振動電極3を構成する導電材としては、特に限定されないが、Agなどを使用できる。振動電極の形成には、真空蒸着法やスパッタリングを用いることが好ましい。

このようにして本実施形態の圧電セラミックスレゾネータは製造される。

[0093] 第1実施形態によると、圧電セラミックスおよび圧電セラミックスレゾネータにおいて、24MHzにおける厚み縦振動の三次高調波モードにおける Q_{\max} を、好ましくは8以上、さらに好ましくは9以上とすることができる。測定周波数を24MHzとしたのは、H

DD制御IC用やプリンター制御IC用等に対応させるためである。当該用途に使用する場合には、好ましくは、24MHzにおける厚み縦振動の三次高調波モードにおける Q_{\max} が8以上である圧電セラミックスが求められる。

- [0094] なお、第1実施形態においては、24MHzにおける厚み縦振動の三次高調波モードにおける Q_{\max} について説明したが、第1実施形態の圧電セラミックスレゾネータは、16〜65MHz程度の周波数帯域においても大きな Q_{\max} を有し、16〜65MHz程度の周波数帯域でも好適に使用することができる。第1実施形態によると、たとえば、16〜25MHz程度における Q_{\max} を、好ましくは8以上、25〜40MHz程度(特に33MHz)における Q_{\max} を、好ましくは7以上、45〜55MHz程度(特に50MHz)における Q_{\max} を、好ましくは6.5以上、55〜65MHz程度(特に60MHz)における Q_{\max} を、好ましくは6以上とすることができる。

[0095] 第2実施形態

第2実施形態は、圧電セラミックスが、少なくともCa、Ln、Bi、TiおよびOを含有し、 $M^{II}Bi_4Ti_4O_{15}$ 型結晶(M^{II} はCaおよびLnで構成される元素)を含むビスマス層状化合物を主成分とし、副成分として、Mnの酸化物を含有するとともに、平均粒径が所定範囲に制御されたセラミックス粒子を有することを特徴とする。

- [0096] 第2実施形態の圧電セラミックスおよび圧電セラミックスレゾネータは、16〜65MHz、特に60MHzにおける厚み縦振動の三次高調波に対する共振周波数と反共振周波数との間におけるQの最大値 Q_{\max} を大きくすることができる。

- [0097] 以下、本発明の第2実施形態について説明する。

なお、第2実施形態は、第1実施形態と以下に示す以外は、同様な構成と作用を有し、その重複する部分に係る説明は省略する。

- [0098] 第2実施形態の圧電セラミックスレゾネータ1は、第1実施形態と比較して、圧電体層2が相違する。

- [0099] 第2実施形態の圧電体層2は、本発明の第2の観点に係る圧電セラミックスを含有する。

第2の観点に係る圧電セラミックスは、セラミックス粒子を有する。

セラミックス粒子は、ビスマス層状化合物を含有する主成分と、副成分として、少なく

ともMnの酸化物を含有する。

[0100] 上記ビスマス層状化合物は、擬ペロブスカイト構造層が一对のBiおよびOの層の間にサンドイッチされているような層状構造を有する。

第2実施形態では、ビスマス層状化合物は、少なくともCa、Ln（ただし、Lnはランタノイド元素）、Bi、TiおよびOを含有し、 $M^{II} Bi_4 Ti_4 O_{15}$ 型結晶を含む。第2実施形態においては、この $M^{II} Bi_4 Ti_4 O_{15}$ 型結晶における M^{II} はCaおよびLnで構成される元素とし、組成式 $(Ca_{1-\beta} Ln_{\beta}) Bi_{\gamma} Ti_4 O_{15}$ で表されることが好ましい。なお、本発明において、酸素(O)量は、上記式の化学量論組成から若干偏倚してもよい。

[0101] 上記組成式中の β は、 $0.01 \leq \beta \leq 0.5$ であることが好ましく、さらに好ましくは $0.03 \leq \beta \leq 0.3$ である。 β はLnの原子数を表す。Lnは、 Q_{max} を向上させる効果がある。Lnはランタノイド元素を表しており、第1実施形態と同様のものを使用すればよい。なお、第2実施形態では、 Q_{max} は、60MHzにおける厚み縦振動の三次高調波モードでの値を意味している。

[0102] 前記組成式中の γ は、 $3.80 \leq \gamma \leq 4.20$ であることが好ましく、さらに好ましくは $3.90 \leq \gamma \leq 4.15$ である。 γ はBiの原子数を表す。 γ を上記範囲とすることにより、機械的品質係数(Q_m)を向上させることができる。 γ の値が小さ過ぎると、焼結性が悪化し、 Q_{max} が低下する傾向にあり、大き過ぎると、電気抵抗が低下するため、分極が困難になり、 Q_{max} が低下する傾向にある。

[0103] Mnの酸化物の含有量は、第1実施形態と同様とすれば良い。また、第2実施形態においても、第1実施形態と同様の不純物や微量添加物を、第1実施形態と同量含有していても良い。

[0104] 第2実施形態では、セラミックス粒子が、 $1.0 \sim 4.5 \mu m$ の平均粒子径を持つ点に特徴がある。セラミックス粒子の平均粒子径を上記範囲とすることにより、比較的高い周波数帯域（たとえば16～65MHz）における厚み縦振動の三次高調波モードにおける圧電セラミックスの Q_{max} を大きくすることができる。本発明者等は、セラミックス粒子の平均粒子径が小さ過ぎると Q_{max} が低下する傾向にあり、また、大き過ぎても Q_{max} が低下する傾向にあることを、見出した。本発明者等の知見によると、この傾向は、測定周波数が比較的低い場合（たとえば10MHz）よりも、測定周波数を比較的高くし

た場合(たとえば16〜65MHz)において、より顕著である。

[0105] なお、第2実施形態において、セラミックス粒子の平均粒子径を上記範囲とするのは、第1実施形態と同様の理由による。

[0106] 平均粒子径の下限は、 $1.0\mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $1.1\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $1.3\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $1.4\mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $1.6\mu\text{m}$ 以上、最も好ましくは $1.8\mu\text{m}$ 以上である。また、平均粒子径の上限は、 $4.5\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $4.2\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $4.1\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $4.0\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $3.4\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $3.2\mu\text{m}$ 以下である。なお、第2実施形態におけるセラミックス粒子の平均粒子径は、第1実施形態と同様に、コード長さ測定法により測定する。

[0107] 第2実施形態においては、セラミックス粒子を、上記所定組成で構成され、かつ、 $1.0\sim 4.5\mu\text{m}$ の平均粒子径を持つセラミックス粒子とするため、厚み縦振動の三次高調波モードにおいて、大きな Q_{max} を有する圧電セラミックスおよび圧電セラミックスレゾネータを得ることができる。第2実施形態では、このようなセラミックス粒子を有する圧電セラミックスを使用するため、60MHzにおける厚み縦振動の三次高調波モードにおける Q_{max} を、好ましくは6以上、さらに好ましくは6.2以上とすることができる。

[0108] 圧電体層2の厚さは、特に限定されないが、通常 $50\sim 300\mu\text{m}$ 程度である。また、第2実施形態においては、圧電体層2の分極方向は、圧電体層2の厚さ方向と同じ方向とする。

[0109] 第2実施形態の圧電セラミックスレゾネータ1は、以下に説明する以外は、第1実施形態と同様の方法により製造することができ、その重複する部分に係る説明は省略する。

[0110] まず、圧電セラミックス原料粉末を構成する主成分原料と副成分原料とを準備する。

第2実施形態においては、第1実施形態と異なり、主成分原料として、上記した第2実施形態に係るビスマス層状化合物を構成する各元素の酸化物および／または焼成後にこれらの酸化物になる化合物が使用する。また、副成分の原料としては、第1実施形態と同様のものを使用すればよい。

- [0111] 次いで、第1実施形態と同様にして、主成分原料と副成分原料とを湿式混合し、得られた原料粉末を仮焼きして、仮焼物を得る。そして、得られた仮焼物をスラリー化し、粉碎、乾燥することにより圧電セラミックス原料粉末を得る。
- [0112] 第2実施形態においては、第1実施形態と異なり、上述した微粉碎は、得られる圧電セラミックス原料粉末の個数積算分布における50%径(D50径)が、好ましくは1.1〜1.85 μm 、さらに好ましくは1.15〜1.6 μm となるように行うことが望ましい。
- [0113] 次いで、第1実施形態と同様にして、圧電セラミックス原料粉末を造粒し、その後、プレス成形し、成形体として、脱バインダー処理を行ったのち、焼成を行い圧電セラミックスの焼結体を得る。
- [0114] 第2実施形態においては、焼成は、以下の条件で行うことが好ましい。すなわち、焼成温度は、1100〜1250℃あることが好ましく、さらに好ましくは1150〜1200℃である。また、焼成時間は、好ましくは1〜3時間程度である。なお、第2実施形態において、焼成温度を、上記範囲とする理由は、上述した第1実施形態と同様の理由による。
- [0115] 次いで、第1実施形態と同様にして、焼成により得られた圧電セラミックスの焼結体を切断し、分極処理を施し、振動電極3を形成する。第2実施形態においては、焼結体の分極方向が、圧電体層2の厚み方向と同じ方向となるように、分極処理を行う。
- [0116] 第2に実施形態によると、圧電セラミックスおよび圧電セラミックスレゾネータにおいて、60MHzにおける厚み縦振動の三次高調波モードにおける Q_{max} を、好ましくは6以上、さらに好ましくは6.2以上とすることができる。測定周波数を60MHzとしたのは、パソコン、特にハードディスクのマイコン制御用や、プリンター用のマイコン制御用等に対応させるためである。当該用途に使用する場合には、好ましくは、60MHzにおける厚み縦振動の三次高調波モードにおける Q_{max} が6以上である圧電セラミックスが求められる。
- [0117] なお、第2実施形態においては、60MHzにおける厚み縦振動の三次高調波モードにおける Q_{max} について説明したが、第2実施形態の圧電セラミックスレゾネータは、16〜65MHz程度の周波数帯域においても大きな Q_{max} を有し、16〜65MHz程度の周波数帯域でも好適に使用することができる。第2実施形態によると、たとえば、16

ー25MHz程度(特に16.9MHz、20MHz)における Q_{\max} を、好ましくは8以上、25ー40MHz程度(特に33MHz)における Q_{\max} を、好ましくは7以上、45ー55MHz程度(特に50MHz)における Q_{\max} を、好ましくは6.5以上、55ー65MHz程度における Q_{\max} を、好ましくは6以上とすることができる。

[0118] 第3実施形態

第3実施形態は、圧電セラミックスが、少なくともBa、Sr、Ln、Bi、TiおよびOを含有し、 $M^{II}Bi_4Ti_4O_{15}$ 型結晶(M^{II} はBa、SrおよびLnで構成される元素)を含むビスマス層状化合物を主成分とし、副成分として、Mnの酸化物とGeの酸化物とを含有し、平均粒径が所定範囲に制御されたセラミックス粒子を有することを特徴とする。

[0119] 第3実施形態の圧電セラミックスおよび圧電セラミックスレゾネータは、4ー12MHz、特に8MHzにおける厚みすべり振動の基本波に対する共振周波数と反共振周波数との間における Q の最大値 Q_{\max} を大きくすることができる。

[0120] 以下、本発明の第3実施形態について説明する。

なお、第3実施形態は、第1実施形態と以下に示す以外は、同様な構成と作用を有し、その重複する部分に係る説明は省略する。

[0121] 第3実施形態の圧電セラミックスレゾネータ1は、第1実施形態と比較して、圧電体層2が相違する。

[0122] 第3実施形態の圧電体層2は、本発明の第3の観点に係る圧電セラミックスを含有する。

第3の観点に係る圧電セラミックスは、セラミックス粒子を有する。

セラミックス粒子は、ビスマス層状化合物を含有する主成分と、副成分として、少なくともMnの酸化物とGeの酸化物とを含有する。

[0123] 上記ビスマス層状化合物は、擬ペロブスカイト構造層が一对のBiおよびOの層の間にサンドイッチされているような層状構造を有する。

第3実施形態では、ビスマス層状化合物は、少なくともBa、Sr、Ln(ただし、Lnはランタノイド元素)、Bi、TiおよびOを含有し、 $M^{II}Bi_4Ti_4O_{15}$ 型結晶を含む。 $M^{II}Bi_4Ti_4O_{15}$ 型結晶における M^{II} はBa、SrおよびLnで構成される元素とし、組成式 $(Ba_{1-\alpha-\beta}Sr_{\alpha}Ln_{\beta})Bi_4Ti_4O_{15}$ で表されることが好ましい。なお、本発明において、

酸素(O)量は、上記式の化学量論組成から若干偏倚してもよい。

- [0124] 上記組成式中の α は、 $0.1 \leq \alpha \leq 0.6$ であることが好ましく、さらに好ましくは $0.2 \leq \alpha \leq 0.5$ である。 α はSrの原子数を表す。 α の値が小さ過ぎると、焼結性が不安定になり、大きな空孔が生じ、 Q_{\max} が低下する傾向にあり、大き過ぎると、 Q_{\max} が低下し、さらに温度特性が悪化する傾向にある。なお、第3実施形態では、 Q_{\max} は、8MHzにおける厚みすべり振動の基本波モードでの値を意味している。
- [0125] 上記組成式中の β は、 $0.05 \leq \beta \leq 0.5$ であることが好ましく、さらに好ましくは $0.1 \leq \beta \leq 0.3$ である。 β はLnの原子数を表す。Lnは、 Q_{\max} を向上させる効果がある。ここで、Lnはランタノイド元素を表しており、第3実施形態においては、ランタノイド元素の中でも、特に、La、Gd、Sm、NdおよびYbから選ばれる少なくとも1種の元素が好ましい。 β の値が小さ過ぎると Q_{\max} が低くなる傾向にあり、同様に、大き過ぎても Q_{\max} が低くなる傾向にある。
- [0126] 上記組成式中の γ は、 $3.90 \leq \gamma \leq 4.30$ であることが好ましく、さらに好ましくは $4.00 \leq \gamma \leq 4.15$ である。 γ はBiの原子数を表す。 γ を上記範囲とすることにより、機械的品質係数(Q_m)を向上させることができる。 γ の値が小さ過ぎると、焼結性が悪化し、 Q_{\max} が低下する傾向にあり、大き過ぎると、電気抵抗が低下するため、分極が困難になり、 Q_{\max} が低下する傾向にある。
- [0127] Mnの酸化物の含有量は、MnO換算で0.1〜1.0重量%であることが好ましく、さらに好ましくは0.2〜0.7重量%である。Mnの酸化物の含有量が少な過ぎると、 Q_{\max} が低くなる傾向にあり、多過ぎると、絶縁抵抗が低下し、分極が困難になる傾向にある。
- [0128] Geの酸化物の含有量は、 GeO_2 換算で0.05〜0.5重量%であることが好ましく、さらに好ましくは0.1〜0.3重量%である。Geの酸化物の含有量が少な過ぎると、焼結性が低下する傾向にあり、多過ぎると Q_{\max} が低くなる傾向にある。
- [0129] また、第3実施形態においても、第1実施形態と同様の不純物や微量添加物を、第1実施形態と同量含有していても良い。
- [0130] 第3実施形態では、セラミックス粒子が、0.4〜3.2 μm の平均粒子径を持つ点に特徴がある。セラミックス粒子の平均粒子径を上記範囲の平均粒子径とすることによ

り、圧電セラミックスの厚みすべり振動の基本波モードにおける Q_{\max} を大きくすることができる。本発明者等は、セラミックス粒子の平均粒子径が小さ過ぎると Q_{\max} が低下する傾向にあり、また、大き過ぎても Q_{\max} が低下する傾向にあることを、見出した。

[0131] なお、第3実施形態において、セラミックス粒子の平均粒子径を上記範囲とするのは、第1実施形態と同様の理由による。

[0132] 平均粒子径の下限は、 $0.4\mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $0.45\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $0.6\mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $0.8\mu\text{m}$ 以上、最も好ましくは $1.0\mu\text{m}$ 以上である。また、平均粒子径の上限は、 $3.2\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $3.1\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $2.9\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $2.5\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $2.2\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $1.7\mu\text{m}$ 以下である。なお、第3実施形態におけるセラミックス粒子の平均粒子径は、第1実施形態と同様に、コード長さ測定法により測定する。

[0133] 第3実施形態においては、セラミックス粒子を、上記所定組成で構成し、かつ、 $0.4\sim 3.2\mu\text{m}$ の平均粒子径を持つようにするため、厚みすべり振動の基本波モードにおいて、大きな Q_{\max} を有する圧電セラミックスおよび圧電セラミックスレゾネータを得ることができる。第3実施形態では、このようなセラミックス粒子を有する圧電セラミックスを使用するため、 8MHz における厚みすべり振動の基本波モードにおける Q_{\max} を、好ましくは23以上、さらに好ましくは25以上、特に好ましくは27以上とすることができる。

[0134] 圧電体層2の厚さは、特に限定されないが、通常 $80\sim 350\mu\text{m}$ 程度である。また、第3実施形態においては、第1、第2実施形態と異なり、圧電体層2の分極方向は、圧電体層2の厚さ方向と垂直な方向とする。

[0135] 振動電極3に含有される導電材は特に限定されないが、第1実施形態と同様に、たとえば、Agなどを使用でき、また、その形状も第1実施形態と同様とすればよい。ただし、第3実施形態においては、振動電極3の厚みは、通常 $1\sim 8\mu\text{m}$ 程度とする。

[0136] 第3実施形態の圧電セラミックスレゾネータ1は、以下に説明する以外は、第1実施形態と同様の方法により製造することができ、その重複する部分に係る説明は省略する。

[0137] まず、圧電セラミックス原料粉末を構成する主成分原料と副成分原料とを準備する。

第3実施形態においては、第1実施形態と異なり、主成分原料として、上記した第3実施形態に係るビスマス層状化合物を構成する各元素の酸化物および／または焼成後にこれらの酸化物になる化合物が使用する。また、副成分原料としては、上記した各副成分の酸化物および／または焼成後にこれらの酸化物になる化合物が使用する。

[0138] 次いで、第1実施形態と同様にして、主成分原料と副成分原料とを湿式混合し、得られた原料粉末を仮焼きして、仮焼物を得る。そして、得られた仮焼物をスラリー化し、粉碎、乾燥することにより圧電セラミックス原料粉末を得る。

[0139] 第3実施形態においては、第1実施形態と異なり、上述した微粉碎は、得られる圧電セラミックス原料粉末の個数積算分布における50%径(D50径)は、好ましくは0.5〜1.4 μm 、さらに好ましくは0.6〜1.2 μm となるように行うことが望ましい。

[0140] 次いで、第1実施形態と同様にして、圧電セラミックス原料粉末を造粒し、その後、プレス成形し、成形体として、脱バインダー処理を行ったのち、焼成を行い圧電セラミックスの焼結体を得る。

[0141] 第3実施形態においては、焼成は、以下の条件で行うことが好ましい。すなわち、焼成温度は、好ましくは1000〜1200℃、さらに好ましくは1050〜1150℃である。また、焼成時間は、好ましくは1〜8時間程度である。なお、第3実施形態において、焼成温度を、上記範囲とする理由は、上述した第1実施形態と同様の理由による。

[0142] 次いで、第1実施形態と同様にして、焼成により得られた圧電セラミックスの焼結体を切断し、分極処理を施し、振動電極3を形成する。ただし、第3実施形態においては、第1、第2実施形態とは異なり、焼結体の分極方向が、圧電体層2の厚み方向と垂直な方向となるように、分極処理を行う。

[0143] 第3実施形態によると、圧電セラミックスおよび圧電セラミックスレゾネータにおいて、8MHzにおける厚みすべり振動の基本波モードにおける Q_{max} を、好ましくは23以上、さらに好ましくは25以上、特に好ましくは27以上とすることができる。測定周波数を8MHzとしたのは、車載用のIC制御用や、AV機器コントロール用のIC用等に対

応させるためである。当該用途に使用する場合には、好ましくは、8MHzにおける厚みすべり振動の基本波モードにおける Q_{\max} が23以上である圧電セラミックスが求められる。

[0144] なお、第3実施形態においては、8MHzにおける厚みすべり振動の基本波モードにおける Q_{\max} について説明したが、第3実施形態の圧電素子は、4～12MHz程度の周波数帯域においても大きな Q_{\max} を有し、4～12MHz程度の周波数帯域でも好適に使用することができる。第3実施形態によると、たとえば、4～6MHz程度における Q_{\max} を、好ましくは17以上、10～12MHz程度における Q_{\max} を、好ましくは23以上とすることができる。

[0145] 以上、本発明の実施形態について説明してきたが、本発明は、上述した実施形態に何等限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々に改変することができる。

[0146] たとえば、上述した第1～第3実施形態では、本発明に係る圧電素子として圧電セラミックスレゾネータを例示したが、本発明に係る圧電素子としては、圧電セラミックスレゾネータに限定されず、上記セラミックス粒子を有する圧電セラミックスで構成してある圧電体層を有するものであれば何でも良い。

[0147] また、上述した第1～第3実施形態では、副成分原料の添加時期を主成分原料と同時としたが、主成分原料をあらかじめ反応させ、反応物とした後に、副成分原料を添加することも可能である。

実施例

[0148] 以下、本発明を、さらに詳細な実施例に基づき説明するが、本発明は、これら実施例に限定されない。

[0149] まず、本発明の第1の観点(第1実施形態)に係る実施例1-1～1-4について、説明する。

[0150] 実施例1-1

主成分原料である SrCO_3 、 La_2O_3 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 、および副成分原料である MnCO_3 を準備し、主成分原料については、主成分の最終組成が $(\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{Bi}_{4.015}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{15}$ となるように、副成分原料である MnCO_3 は含有量が0.5重量%とな

るようにそれぞれ秤量した。次に、純水を添加し、純水中でジルコニア製メディアを入れたボールミルにて16時間混合し、十分に乾燥を行い、混合粉体を得た。

[0151] 得られた混合粉体を、仮成形し、空气中、800℃で2時間仮焼を行い仮焼物を作製した。次に、得られた仮焼物に純水を添加し、純水中でジルコニア製メディアを入れたボールミルにて微粉砕を行い、乾燥することにより圧電セラミックス原料粉末を作製した。なお、微粉砕においては、微粉砕を行う時間および粉砕条件を変えることにより、それぞれ粒子径(D50径)の異なる圧電セラミックス原料粉末を得た。なお、各圧電セラミックス原料粉末の粒子径(D50径)は、個数積算分布における50%径をレーザー光回折法により行うことにより求めた。

[0152] それぞれ粒子径の異なる圧電セラミックス原料粉末にバインダーとして純水を6重量%添加し、プレス成形して、縦40mm×横40mm×厚み13mmの仮成形体とし、この仮成形体を真空パックした後、245MPaの圧力で静水圧プレスにより成形した。

[0153] 次に、上記の成形体を1100〜1225℃の各温度で焼成し、焼結体を得た。次いで、この焼結体を切断した後、ラップ研磨により表面加工を行い、縦30mm×横30mm×厚み0.30mmとした。

[0154] 上記にて切断を行った焼結体の両面に真空蒸着法により分極処理用のCu電極を形成し、250℃のシリコンオイルバス中で $1.5 \times E_c$ (MV/m)以上の電界を1分間印加して、分極処理を施した。なお、 E_c は250℃における各焼結体の抗電界である。

[0155] 次に、分極処理を行った焼結体から、塩化第二鉄溶液を用いてCu電極をエッチング除去し、その後、焼結体を再度ラップ切断し、縦2.5mm×横2.0mm×厚み0.25mmの圧電セラミックス試料を得た。なお、本実施例においては、圧電セラミックス試料は、分極方向が、その厚み方向と同じ方向になるようにした。

[0156] この圧電セラミックス試料の両面の中央に直径8mm、厚さ1 μ mのAg電極を真空蒸着法により形成し、それぞれ使用した圧電セラミックス原料粉末の粒子径、および焼成温度の異なる圧電セラミックスレゾネータ試料を得た。

[0157] セラミックス粒子の粒子径の測定

圧電体層を構成するセラミックス粒子の粒子径の測定を行った。粒子径の測定は、

まず、得られた圧電セラミックスレゾネータ試料を振動電極に垂直な面で切断し、その切断面を研磨し、研磨面について走査型電子顕微鏡(SEM)により観察を行い、コード長さ測定法によりセラミックス粒子の形状を球と仮定して算出した。SEMの視野は $23\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ であり、1サンプルにつき5枚以上のSEM写真を使用し、各SEM写真について、各SEM写真の中央で角度 60° で交わる直線を6本引き、その直線上の粒子について、コード長($L3_{(ave)}$)を測定し、平均粒子径を求めた。なお、平均粒子径を求める際に、平均コード長($L3_{(ave)}$)に乗じた定数 k は、 $k=1.5$ とした。図4に、本実施例において粒子径測定に使用したSEM写真の一例を示す。このSEM写真は、コード長さ測定法による平均粒子径が $1.83\mu\text{m}$ であった試料のSEM写真である。

[0158] Q_{max} の測定

上記にて作製した圧電セラミックス試料について、インピーダンスアナライザー(ヒューレットパッカード(株)製、HP4194A)を使用し、厚み縦振動の三次高調波モード(24MHz)でインピーダンス特性を測定することにより、 Q_{max} を求めた。 Q_{max} は、好ましくは8以上を良好とした。

[0159] 図5は、実施例1-1において作製した圧電セラミックスレゾネータ試料における、圧電体を構成するセラミックス粒子の平均粒子径と、圧電セラミックスレゾネータ試料の厚み縦振動の三次高調波モードにおける Q_{max} との関係を示したグラフである。

[0160] 図5より、セラミックス粒子の平均粒子径が $2.5\mu\text{m}$ 程度までは、平均粒子径の増加に伴い Q_{max} の値は大きくなっていくが、平均粒子径が $2.5\mu\text{m}$ 程度より大きくなると、逆に、平均粒子径の増加に伴い、 Q_{max} の値が小さくなっていく傾向が確認できた。

[0161] この結果より、圧電セラミックスレゾネータ試料における、圧電体を構成するセラミックス粒子の平均粒子径が、小さ過ぎても大き過ぎても Q_{max} は、小さくなる傾向にあることが確認できた。

[0162] 実施例1-1においては、セラミックス粒子の平均粒子径を $0.8\sim 4.7\mu\text{m}$ とした試料においては、 Q_{max} が8を超え、良好な結果となった。なかでも、セラミックス粒子の平均粒子径を $1.3\sim 3.6\mu\text{m}$ とした試料においては、 Q_{max} が10を超え、特に良好な

結果となった。

[0163] 実施例1-2

主成分のSrとLaの比を変更し、主成分の最終組成を $(\text{Sr}_{0.93} \text{La}_{0.07})\text{Bi}_{4.015} \text{Ti}_4 \text{O}_{15}$ とした以外は、実施例1-1と同様に、それぞれ使用した圧電セラミックス原料粉末の粒子径、および焼成温度の異なる圧電セラミックスレゾネータ試料を作製した。

[0164] 図6は、実施例1-2において作製した圧電セラミックスレゾネータ試料における、圧電体を構成するセラミックス粒子の平均粒子径と、圧電セラミックスレゾネータ試料の厚み縦振動の三次高調波モードにおける Q_{\max} との関係を示したグラフである。

[0165] 図6より、SrとLaの比を変更し、主成分の組成を $(\text{Sr}_{0.93} \text{La}_{0.07})\text{Bi}_{4.015} \text{Ti}_4 \text{O}_{15}$ としたセラミックス粒子を有する圧電セラミックスを使用した場合においても、実施例1-1と同様に、セラミックス粒子の平均粒子径が、小さ過ぎても大き過ぎても Q_{\max} の値は、小さくなる傾向にあることが確認できた。

[0166] 実施例1-2においては、セラミックス粒子の平均粒子径を $1.0 \sim 3.7 \mu\text{m}$ とした試料においては、 Q_{\max} が8を超え、良好な結果となった。なかでも、セラミックス粒子の平均粒子径を $1.7 \sim 2.5 \mu\text{m}$ とした試料においては、 Q_{\max} が10を超え、特に良好な結果となった。

[0167] 実施例1-3

主成分原料として、 $\text{La}_2 \text{O}_3$ の代わりに $\text{Gd}_2 \text{O}_3$ を使用し、主成分の最終組成を $(\text{Sr}_{0.9} \text{Gd}_{0.1})\text{Bi}_{4.015} \text{Ti}_4 \text{O}_{15}$ とした以外は、実施例1-1と同様に、それぞれ使用した圧電セラミックス原料粉末の粒子径、および焼成温度の異なる圧電セラミックスレゾネータ試料を作製した。

[0168] 図7は、実施例1-3において作製した圧電セラミックスレゾネータ試料における、圧電体を構成するセラミックス粒子の平均粒子径と、圧電セラミックスレゾネータ試料の厚み縦振動の三次高調波モードにおける Q_{\max} との関係を示したグラフである。

[0169] 図7より、主成分の組成を $(\text{Sr}_{0.9} \text{Gd}_{0.1})\text{Bi}_{4.015} \text{Ti}_4 \text{O}_{15}$ としたセラミックス粒子を有する圧電セラミックスを使用した実施例1-3の各圧電セラミックスレゾネータ試料は、実施例1-1、1-2と同様に、セラミックス粒子の平均粒子径が、小さ過ぎても大き過ぎても Q_{\max} の値は、小さくなる傾向にあることが確認できた。

[0170] 実施例1-3においては、セラミックス粒子の平均粒子径を $0.8\sim 4.6\mu\text{m}$ とした試料においては、 Q_{max} が8を超え、良好な結果となった。なかでも、セラミックス粒子の平均粒子径を $1.3\sim 3.3\mu\text{m}$ とした試料においては、 Q_{max} が10を超え、特に良好な結果となった。

[0171] 実施例1-4

副成分原料である MnCO_3 の含有量を0.6重量%とした以外は、実施例1-1と同様に、それぞれ使用した圧電セラミックス原料粉末の粒子径、および焼成温度の異なる圧電セラミックスレゾネータ試料を作製した。

[0172] 図8は、実施例1-4において作製した圧電セラミックスレゾネータ試料における、圧電体を構成するセラミックス粒子の平均粒子径と、圧電セラミックスレゾネータ試料の厚み縦振動の三次高調波モードにおける Q_{max} との関係を示したグラフである。

[0173] 図8より、主成分の組成を MnCO_3 の含有量を0.6重量%としたセラミックス粒子を有する圧電セラミックスを使用した実施例1-4の各圧電セラミックスレゾネータ試料は、実施例1-1～1-3と同様に、セラミックス粒子の平均粒子径が、小さ過ぎても大き過ぎても Q_{max} の値は、小さくなる傾向にあることが確認できた。

[0174] 実施例1-4においては、セラミックス粒子の平均粒子径を $0.8\sim 4.7\mu\text{m}$ とした試料においては、 Q_{max} が8を超え、良好な結果となった。なかでも、セラミックス粒子の平均粒子径を $1.3\sim 4.2\mu\text{m}$ とした試料においては、 Q_{max} が10を超え、特に良好な結果となった。

[0175] 次に、本発明の第2の観点(第2実施形態)に係る実施例2-1～2-4について、説明する。

[0176] 実施例2-1

まず、主成分原料である CaCO_3 、 La_2O_3 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 、および副成分原料である MnO を準備し、主成分原料については、主成分の最終組成が $(\text{Ca}_{0.97}\text{La}_{0.03})\text{Bi}_{4.01}\text{Ti}_{15}\text{O}_{15}$ となるように、副成分原料である MnO は含有量が0.5重量%となるようにそれぞれ秤量した。

[0177] 次に、実施例1-1と同様にして、混合粉体を得て、得られた混合粉体を、仮成形した後に、仮焼きし、仮焼物を得た。そして、得られた仮焼物について、微粉砕を行い、

乾燥して、圧電セラミックス原料粉末を作製した。なお、本実施例においては、実施例1-1と同様に、微粉碎においては、微粉碎を行う時間および粉碎条件を変えることにより、それぞれ粒子径(D50径)の異なる圧電セラミックス原料粉末を得た。

[0178] そして、実施例1-1と同様にして、それぞれ粒子径の異なる圧電セラミックス原料粉末を用いて、成形して、得られた成形体を1150〜1200℃の各温度で焼成し、焼結体を得た。

[0179] その後、実施例1-1と同様にして、得られた焼結体を切断、ラップ研磨を施し、縦30mm×横30mm×厚み0.25mmとした。そして、分極処理を行い、Ag電極を形成することにより、それぞれ使用した圧電セラミックス原料粉末の粒子径、および焼成温度の異なる圧電セラミックスレゾネータ試料を得た。

[0180] なお、本実施例においては、圧電セラミックス試料のサイズは、実施例1-1と同様に、縦2.5mm×横2.0mm×厚み0.12mmとし、Ag電極は、直径1.4mm、厚さ1μmとした。また、実施例2-1においては、実施例1-1と同様に、圧電セラミックス試料の分極方向が、圧電セラミックス試料の厚み方向と同じ方向になるようにした。

[0181] 得られた圧電セラミックスレゾネータ試料について、実施例1-1と同様の方法により、セラミックス粒子の粒子径の測定を行った。なお、図9に、本実施例において粒子径測定に使用したSEM写真の一例を示す。このSEM写真は、コード長さ測定法による平均粒子径が2.18μmであった試料のSEM写真である。また、 Q_{\max} の測定は、厚み縦振動の三次高調波モード(60MHz)の条件にて測定を行った以外は、実施例1-1と同様の方法により行った。

[0182] 図10は、実施例2-1において作製した圧電セラミックスレゾネータ試料における、圧電体を構成するセラミックス粒子の平均粒子径と、圧電セラミックスレゾネータ試料の厚み縦振動の三次高調波モードにおける Q_{\max} との関係を示したグラフである。図10より、セラミックス粒子の平均粒子径が2.9μm程度までは、平均粒子径の増加に伴い Q_{\max} の値は大きくなっていくが、平均粒子径が2.9μm程度より大きくなると、逆に、平均粒子径の増加に伴い、 Q_{\max} の値が小さくなっていく傾向が確認できた。

[0183] この結果より、圧電セラミックスレゾネータ試料における、圧電体を構成するセラミックス粒子の平均粒子径が、小さ過ぎても大き過ぎても Q_{\max} は、小さくなる傾向にあるこ

とが確認できた。

- [0184] 実施例2-1においては、セラミックス粒子の平均粒子径を1.0〜4.5 μm とした試料においては、 Q_{max} が6を超え、良好な結果となった。なかでも、セラミックス粒子の平均粒子径を1.3〜4.2 μm とした試料においては、 Q_{max} が6.5を超え、特に良好な結果となった。

[0185] 実施例2-2

主成分のCaとLaの比を変更し、主成分の最終組成を $(\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{Bi}_{4.01}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ とした以外は、実施例2-1と同様に、それぞれ使用した圧電セラミックス原料粉末の粒子径、および焼成温度の異なる圧電セラミックスレゾネータ試料を作製した。

- [0186] 図11は、実施例2-2において作製した圧電セラミックスレゾネータ試料における、圧電体を構成するセラミックス粒子の平均粒子径と、圧電セラミックスレゾネータ試料の厚み縦振動の三次高調波モードにおける Q_{max} との関係を示したグラフである。

- [0187] 図11より、CaとLaの比を変更し、主成分の組成を $(\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{Bi}_{4.01}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ としたセラミックス粒子を有する圧電セラミックスを使用した場合においても、実施例2-1と同様に、セラミックス粒子の平均粒子径が、小さ過ぎても大き過ぎても Q_{max} の値は、小さくなる傾向にあることが確認できた。

- [0188] 実施例2-2においては、セラミックス粒子の平均粒子径を1.3〜4.1 μm とした試料においては、 Q_{max} が6を超え、良好な結果となった。なかでも、セラミックス粒子の平均粒子径を1.6〜3.8 μm とした試料においては、 Q_{max} が6.5を超え、特に良好な結果となった。

[0189] 実施例2-3

主成分原料として、 La_2O_3 の代わりに Pr_2O_3 を使用し、主成分の最終組成を $(\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1})\text{Bi}_{4.01}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ とした以外は、実施例2-1と同様に、それぞれ使用した圧電セラミックス原料粉末の粒子径、および焼成温度の異なる圧電セラミックスレゾネータ試料を作製した。

- [0190] 図12は、実施例2-3において作製した圧電セラミックスレゾネータ試料における、圧電体を構成するセラミックス粒子の平均粒子径と、圧電セラミックスレゾネータ試料の厚み縦振動の三次高調波モードにおける Q_{max} との関係を示したグラフである。

[0191] 図12より、主成分の組成を $(\text{Ca}_{0.9} \text{Pr}_{0.1})\text{Bi}_{4.01} \text{Ti}_4 \text{O}_{15}$ としたセラミックス粒子を有する圧電セラミックスを使用した実施例2-3の各圧電セラミックスレゾネータ試料は、実施例2-1、2-2と同様に、セラミックス粒子の平均粒子径が、小さ過ぎても大き過ぎても Q_{max} の値は、小さくなる傾向にあることが確認できた。

[0192] 実施例2-3においては、セラミックス粒子の平均粒子径を $1.1 \sim 4.0 \mu\text{m}$ とした試料においては、 Q_{max} が6を超え、良好な結果となった。なかでも、セラミックス粒子の平均粒子径を $1.5 \sim 3.4 \mu\text{m}$ とした試料においては、 Q_{max} が6.5を超え、特に良好な結果となった。

[0193] 実施例2-4

副成分原料である MnO の含有量を0.3重量%とした以外は、実施例2-2と同様に、それぞれ使用した圧電セラミックス原料粉末の粒子径、および焼成温度の異なる圧電セラミックスレゾネータ試料を作製した。

[0194] 図13は、実施例2-4において作製した圧電セラミックスレゾネータ試料における、圧電体を構成するセラミックス粒子の平均粒子径と、圧電セラミックスレゾネータ試料の厚み縦振動の三次高調波モードにおける Q_{max} との関係を示したグラフである。

[0195] 図13より、主成分の組成を MnO の含有量を0.3重量%としたセラミックス粒子を有する圧電セラミックスを使用した実施例2-4の各圧電セラミックスレゾネータ試料は、実施例2-1～2-3と同様に、セラミックス粒子の平均粒子径が、小さ過ぎても大き過ぎても Q_{max} の値は、小さくなる傾向にあることが確認できた。

[0196] 実施例2-4においては、セラミックス粒子の平均粒子径を $1.4 \sim 4.2 \mu\text{m}$ とした試料においては、 Q_{max} が6を超え、良好な結果となった。

[0197] 次に、本発明の第3の観点(第3実施形態)に係る実施例3-1～3-5について、説明する。

[0198] 実施例3-1

まず、主成分原料である BaCO_3 、 SrCO_3 、 La_2O_3 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 、および副成分原料である MnO 、 GeO_2 を準備し、主成分原料については、主成分の最終組成が $(\text{Ba}_{0.6} \text{Sr}_{0.3} \text{La}_{0.1})\text{Bi}_{4.033} \text{Ti}_4 \text{O}_{15}$ となるように、副成分原料である MnO は含有量が0.3重量%、 GeO_2 は含有量が0.15重量%となるようにそれぞれ秤量し

た。

- [0199] 次に、実施例1-1と同様にして、混合粉体を得て、得られた混合粉体を、仮成形した後に、仮焼きし、仮焼物を得た。そして、得られた仮焼物について、微粉砕を行い、乾燥して、圧電セラミックス原料粉末を作製した。なお、本実施例においては、実施例1-1と同様に、微粉砕においては、微粉砕を行う時間および粉砕条件を変えることにより、それぞれ粒子径(D50径)の異なる圧電セラミックス原料粉末を得た。
- [0200] そして、実施例1-1と同様にして、それぞれ粒子径の異なる圧電セラミックス原料粉末を用いて、成形して、得られた成形体を1100〜1150℃の各温度で焼成し、焼結体を得た。
- [0201] その後、実施例1-1と同様にして、得られた焼結体を切断、ラップ研磨を施し、縦30mm×横30mm×厚み0.25mmとした。そして、分極処理を行い、Ag電極を形成することにより、それぞれ使用した圧電セラミックス原料粉末の粒子径、および焼成温度の異なる圧電セラミックスレゾネータ試料を得た。
- [0202] なお、本実施例では、圧電セラミックス試料のサイズは、縦2.5mm×横2.0mm×厚み0.12mmとし、Ag電極は、直径1.4mm、厚さ1 μ mとした。また、実施例3-1においては、実施例1-1とは異なり、圧電セラミックス試料の分極方向が、圧電セラミックス試料の厚み方向と垂直な方向となるようにした。
- [0203] 得られた圧電セラミックスレゾネータ試料について、実施例1-1と同様の方法により、セラミックス粒子の粒子径の測定を行った。なお、図14に、本実施例において粒子径測定に使用したSEM写真の一例を示す。このSEM写真は、コード長さ測定法による平均粒子径が1.17 μ mであった試料のSEM写真である。また、 Q_{\max} の測定は、厚みすべり振動の基本波モード(8MHz)の条件にて測定を行った以外は、実施例1-1と同様の方法により行った。
- [0204] 図15は、実施例3-1において作製した圧電セラミックスレゾネータ試料における、圧電体を構成するセラミックス粒子の平均粒子径と、圧電セラミックスレゾネータ試料の厚みすべり振動の基本波モードにおける Q_{\max} との関係を示したグラフである。図15より、セラミックス粒子の平均粒子径が1.6 μ m程度までは、平均粒子径の増加に伴い Q_{\max} の値は大きくなっていくが、平均粒子径が1.6 μ m程度より大きくなると、逆

に、平均粒子径の増加に伴い、 Q_{\max} の値が小さくなっていく傾向が確認できた。

[0205] この結果より、圧電セラミックスレゾネータ試料における、圧電体を構成するセラミックス粒子の平均粒子径が、小さ過ぎても大き過ぎても Q_{\max} は、小さくなる傾向にあることが確認できた。

[0206] 実施例3-1においては、セラミックス粒子の平均粒子径を $0.4\sim 2.9\mu\text{m}$ とした試料においては、 Q_{\max} が23を超え、良好な結果となった。なかでも、セラミックス粒子の平均粒子径を $0.8\sim 1.9\mu\text{m}$ とした試料においては、 Q_{\max} が27を超え、特に良好な結果となった。

[0207] 実施例3-2

主成分のBaとSrの比を変更し、主成分の最終組成を $(\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.6}\text{La}_{0.1})\text{Bi}_{4.033}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ とした以外は、実施例3-1と同様に、それぞれ使用した圧電セラミックス原料粉末の粒子径、および焼成温度の異なる圧電セラミックスレゾネータ試料を作製した。

[0208] 図16は、実施例3-1において作製した圧電セラミックスレゾネータ試料における、圧電体を構成するセラミックス粒子の平均粒子径と、圧電セラミックスレゾネータ試料の厚みすべり振動の基本波モードにおける Q_{\max} との関係を示したグラフである。

[0209] 図16より、BaとSrの比を変更し、主成分の組成を $(\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.6}\text{La}_{0.1})\text{Bi}_{4.033}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ としたセラミックス粒子を有する圧電セラミックスを使用した場合においても、実施例3-1と同様に、セラミックス粒子の平均粒子径が、小さ過ぎても大き過ぎても Q_{\max} の値は、小さくなる傾向にあることが確認できた。

[0210] 実施例3-1においては、セラミックス粒子の平均粒子径を $0.45\sim 3.1\mu\text{m}$ とした試料においては、 Q_{\max} が23を超え、良好な結果となった。なかでも、セラミックス粒子の平均粒子径を $0.8\sim 1.7\mu\text{m}$ とした試料においては、 Q_{\max} が27を超え、特に良好な結果となった。

[0211] 実施例3-3

主成分原料として、 La_2O_3 の代わりに Sm_2O_3 を使用し、主成分の最終組成を $(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Sm}_{0.1})\text{Bi}_{4.033}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ とした以外は、実施例3-1と同様に、それぞれ使用した圧電セラミックス原料粉末の粒子径、および焼成温度の異なる圧電セラミ

クスレゾネータ試料を作製した。

[0212] 図17は、実施例3-3において作製した圧電セラミックスレゾネータ試料における、圧電体を構成するセラミックス粒子の平均粒子径と、圧電セラミックスレゾネータ試料の厚みすべり振動の基本波モードにおける Q_{\max} との関係を示したグラフである。

[0213] 図17より、主成分の組成を $(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Sm}_{0.1})\text{Bi}_{4.033}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ としたセラミックス粒子を有する圧電セラミックスを使用した実施例3-3の各圧電セラミックスレゾネータ試料は、実施例3-1、3-2と同様に、セラミックス粒子の平均粒子径が、小さ過ぎても大き過ぎても Q_{\max} の値は、小さくなる傾向にあることが確認できた。

[0214] 実施例3-3においては、セラミックス粒子の平均粒子径を $0.6\sim 2.9\mu\text{m}$ とした試料においては、 Q_{\max} が23を超え、良好な結果となった。なかでも、セラミックス粒子の平均粒子径を $1.0\sim 1.8\mu\text{m}$ とした試料においては、 Q_{\max} が27を超え、特に良好な結果となった。

[0215] 実施例3-4

副成分原料である MnO の含有量を0.6重量%とし、主成分のBaとSrの比を変更し、主成分の組成を $(\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.1})\text{Bi}_{4.033}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ とした以外は、実施例3-1と同様に、それぞれ使用した圧電セラミックス原料粉末の粒子径、および焼成温度の異なる圧電セラミックスレゾネータ試料を作製した。

[0216] 図18は、実施例3-4において作製した圧電セラミックスレゾネータ試料における、圧電体を構成するセラミックス粒子の平均粒子径と、圧電セラミックスレゾネータ試料の厚みすべり振動の基本波モードにおける Q_{\max} との関係を示したグラフである。

[0217] 図18より、主成分の組成を MnO の含有量を0.6重量%としたセラミックス粒子を有する圧電セラミックスを使用した実施例3-4の各圧電セラミックスレゾネータ試料は、実施例3-1～3-3と同様に、セラミックス粒子の平均粒子径が、小さ過ぎても大き過ぎても Q_{\max} の値は、小さくなる傾向にあることが確認できた。

[0218] 実施例3-4においては、セラミックス粒子の平均粒子径を $0.5\sim 3.2\mu\text{m}$ とした試料においては、 Q_{\max} が23を超え、良好な結果となった。なかでも、セラミックス粒子の平均粒子径を $1.0\sim 2.2\mu\text{m}$ とした試料においては、 Q_{\max} が27を超え、特に良好な結果となった。

[0219] 実施例3-5

副成分原料である GeO_2 の含有量を0.20重量%とした以外は、実施例3-1と同様に、それぞれ使用した圧電セラミックス原料粉末の粒子径、および焼成温度の異なる圧電セラミックスレゾネータ試料を作製した。

[0220] 図19は、実施例3-5において作製した圧電セラミックスレゾネータ試料における、圧電体を構成するセラミックス粒子の平均粒子径と、圧電セラミックスレゾネータ試料の厚みすべり振動の基本波モードにおける Q_{max} との関係を示したグラフである。

[0221] 図19より、主成分の組成を GeO_2 の含有量を0.20重量%としたセラミックス粒子を有する圧電セラミックスを使用した実施例3-4の各圧電セラミックスレゾネータ試料は、実施例3-1〜3-4と同様に、セラミックス粒子の平均粒子径が、小さ過ぎても大き過ぎても Q_{max} の値は、小さくなる傾向にあることが確認できた。

[0222] 実施例3-5においては、セラミックス粒子の平均粒子径を $0.65\sim 3.15\mu\text{m}$ とした試料においては、 Q_{max} が23を超え、良好な結果となった。なかでも、セラミックス粒子の平均粒子径を $1.0\sim 2.5\mu\text{m}$ とした試料においては、 Q_{max} が27を超え、特に良好な結果となった。

請求の範囲

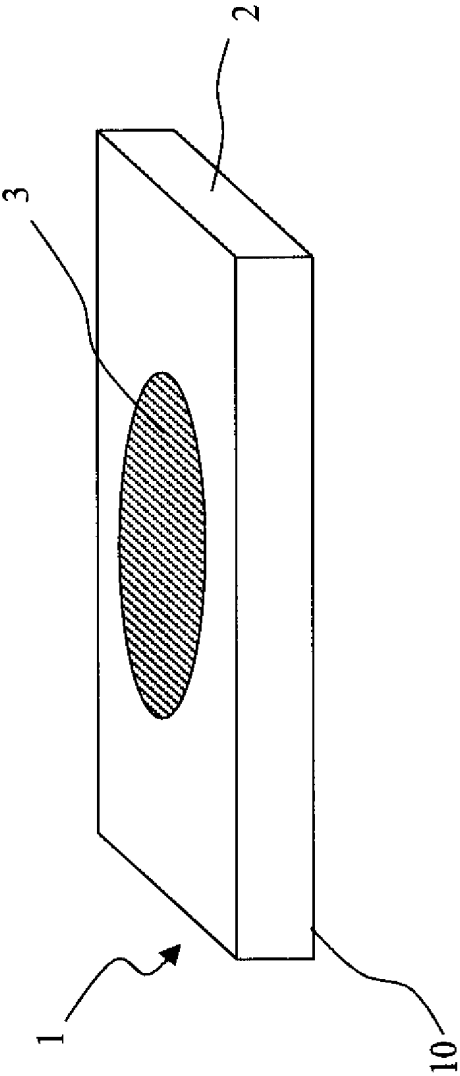
- [1] セラミックス粒子を有する圧電セラミックスであって、
前記セラミックス粒子が、
少なくともSr、Ln(ただし、Lnはランタノイド元素)、Bi、TiおよびOを含有し、 $M^{II} Bi_4 Ti_4 O_{15}$ 型結晶(M^{II} はSrおよびLnで構成される元素)を含むビスマス層状化合物を主成分とし、
副成分として、Mnの酸化物を含有し、かつ、
コード長さ測定法による平均粒子径が、 $0.8 \sim 4.7 \mu m$ であることを特徴とする圧電セラミックス。
- [2] 前記 $M^{II} Bi_4 Ti_4 O_{15}$ 型結晶が、組成式 $(Sr_{\alpha} Ln_{\beta}) Bi_{\gamma} Ti_4 O_{15}$ で表され、前記組成式中の α が $\alpha = 1 - \beta$ 、 β が $0.01 \leq \beta \leq 0.50$ 、 γ が $3.80 \leq \gamma \leq 4.50$ である請求項1に記載の圧電セラミックス。
- [3] 前記Mnの酸化物の含有量が、MnO換算で $0.1 \sim 1.0$ 重量%である請求項1または2に記載の圧電セラミックス。
- [4] 請求項1～3のいずれかに記載の圧電セラミックスで構成してある圧電体を有する圧電素子。
- [5] 24MHzにおける厚み縦振動の三次高調波に対する共振周波数と反共振周波数との間におけるQ($Q = |X|/R$; Xはリアクタンス、Rはレジスタンス)の最大値 Q_{max} が、8以上である請求項4に記載の圧電素子。
- [6] セラミックス粒子を有する圧電セラミックスであって、
前記セラミックス粒子が、
少なくともCa、Ln(ただし、Lnはランタノイド元素)、Bi、TiおよびOを含有し、 $M^{II} Bi_4 Ti_4 O_{15}$ 型結晶(M^{II} はCaおよびLnで構成される元素)を含むビスマス層状化合物を主成分とし、
副成分として、Mnの酸化物を含有し、かつ、
コード長さ測定法による平均粒子径が、 $1.0 \sim 4.5 \mu m$ であることを特徴とする圧電セラミックス。
- [7] 前記 $M^{II} Bi_4 Ti_4 O_{15}$ 型結晶が、組成式 $(Ca_{1-\beta} Ln_{\beta}) Bi_{\gamma} Ti_4 O_{15}$ で表され、前

記組成式中の β が $0.01 \leq \beta \leq 0.5$ 、 γ が $3.80 \leq \gamma \leq 4.20$ である請求項6に記載の圧電セラミックス。

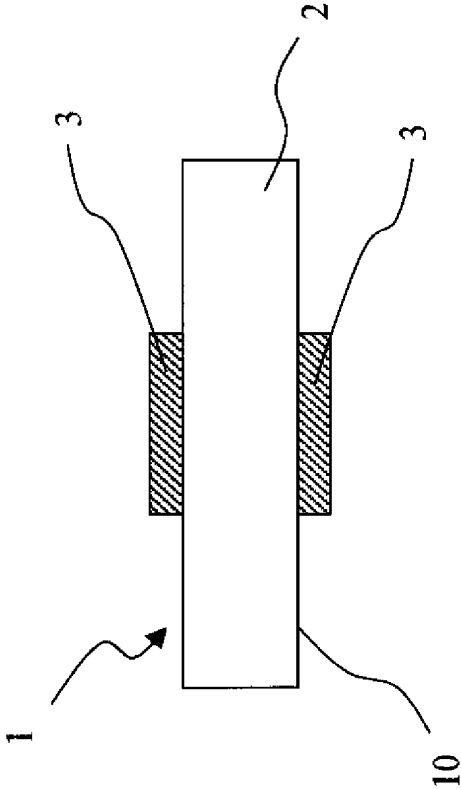
- [8] 前記Mnの酸化物の含有量が、MnO換算で0.1～1.0重量%である請求項6または7に記載の圧電セラミックス。
- [9] 請求項6～8のいずれかに記載の圧電セラミックスで構成してある圧電体を有する圧電素子。
- [10] 60MHzにおける厚み縦振動の三次高調波に対する共振周波数と反共振周波数との間における Q ($Q = |X|/R$; X はリアクタンス、 R はレジスタンス)の最大値 Q_{\max} が、6以上である請求項9に記載の圧電素子。
- [11] セラミックス粒子を有する圧電セラミックスであって、
前記セラミックス粒子が、
少なくともBa、Sr、Ln(ただし、Lnはランタノイド元素)、Bi、TiおよびOを含有し、
 $M^{II} Bi_4 Ti_4 O_{15}$ 型結晶 (M^{II} はBa、SrおよびLnで構成される元素)を含むビスマス層状化合物を主成分とし、
副成分として、Mnの酸化物とGeの酸化物とを含有し、かつ、
コード長さ測定法による平均粒子径が、0.4～3.2 μm であることを特徴とする圧電セラミックス。
- [12] 前記 $M^{II} Bi_4 Ti_4 O_{15}$ 型結晶が、組成式 $(Ba_{1-\alpha-\beta} Sr_{\alpha} Ln_{\beta}) Bi_{\gamma} Ti_4 O_{15}$ で表され、
前記組成式中の α が $0.1 \leq \alpha \leq 0.6$ 、 β が $0.05 \leq \beta \leq 0.5$ 、 γ が $3.90 \leq \gamma \leq 4.30$ である請求項11に記載の圧電セラミックス。
- [13] 前記Mnの酸化物の含有量が、MnO換算で0.1～1.0重量%であり、
前記Geの酸化物の含有量が、 GeO_2 換算で0.05～0.5重量%である請求項11または12に記載の圧電セラミックス。
- [14] 請求項11～13のいずれかに記載の圧電セラミックスで構成してある圧電体を有する圧電素子。
- [15] 8MHzにおける厚みすべり振動の基本波に対する共振周波数と反共振周波数との間における Q ($Q = |X|/R$; X はリアクタンス、 R はレジスタンス)の最大値 Q_{\max} が

、23以上である請求項14に記載の圧電素子。

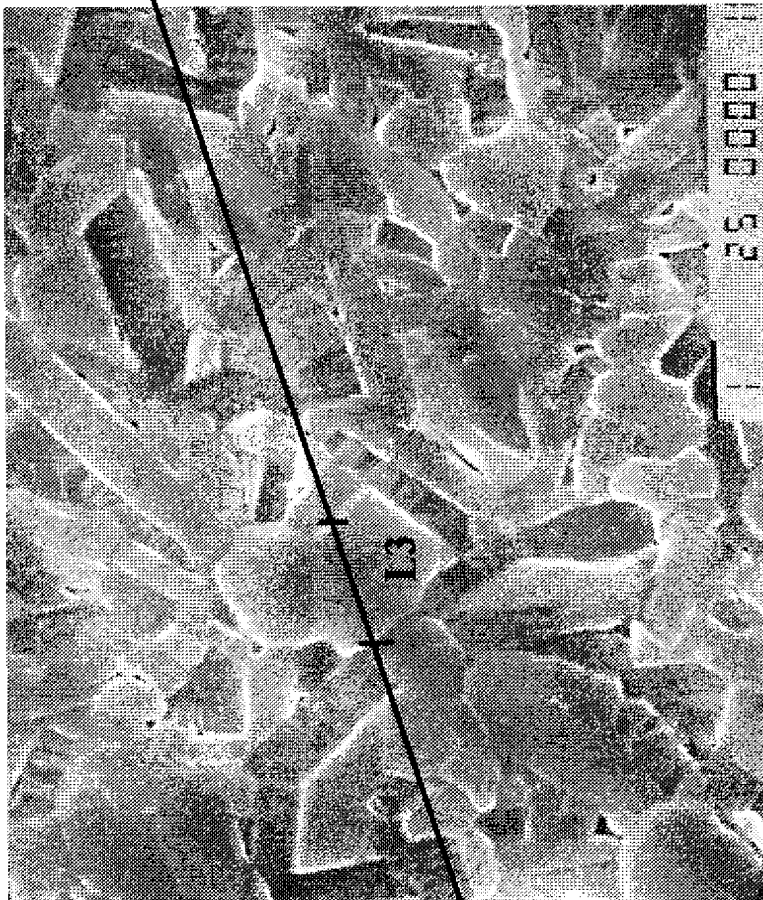
[図1]



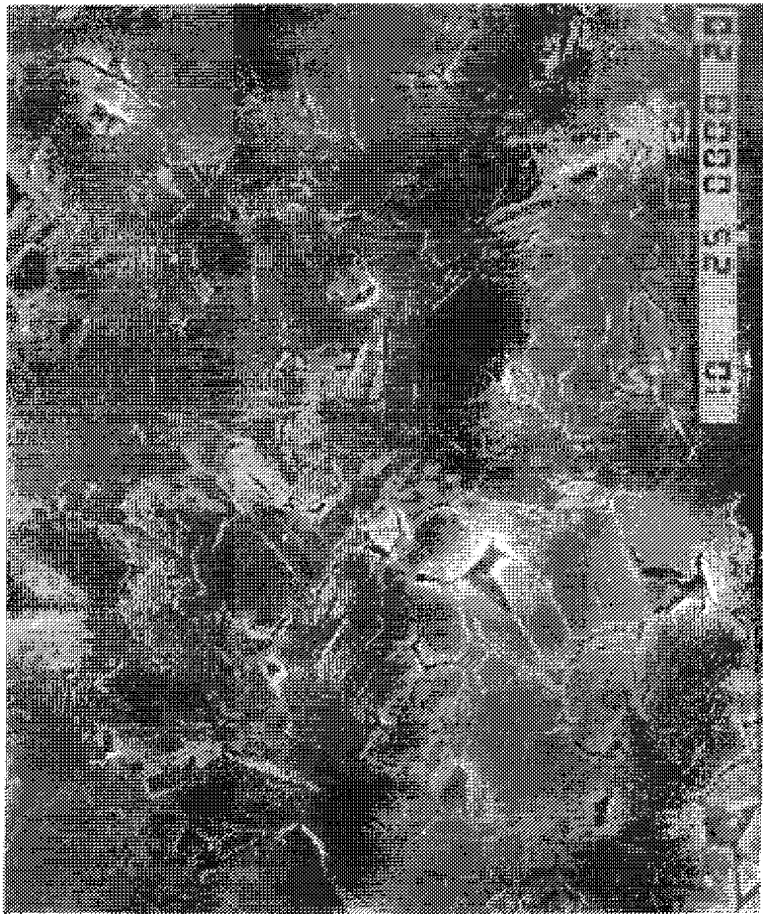
[図2]



[図3]

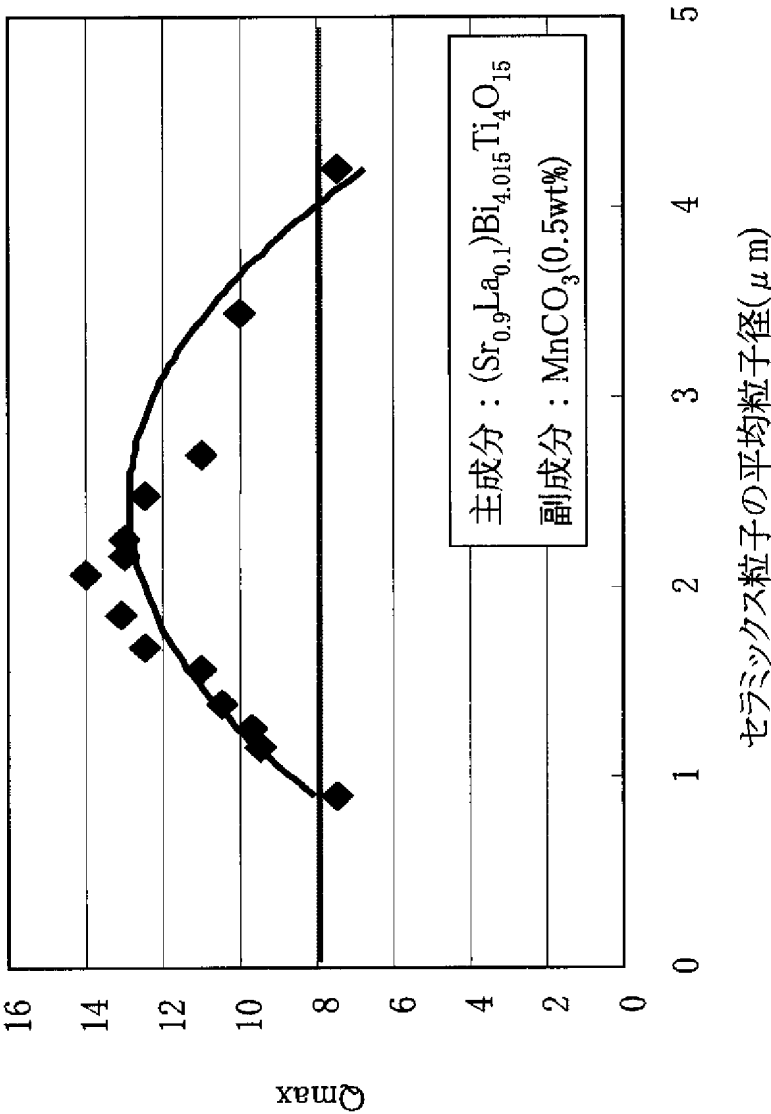


[図4]

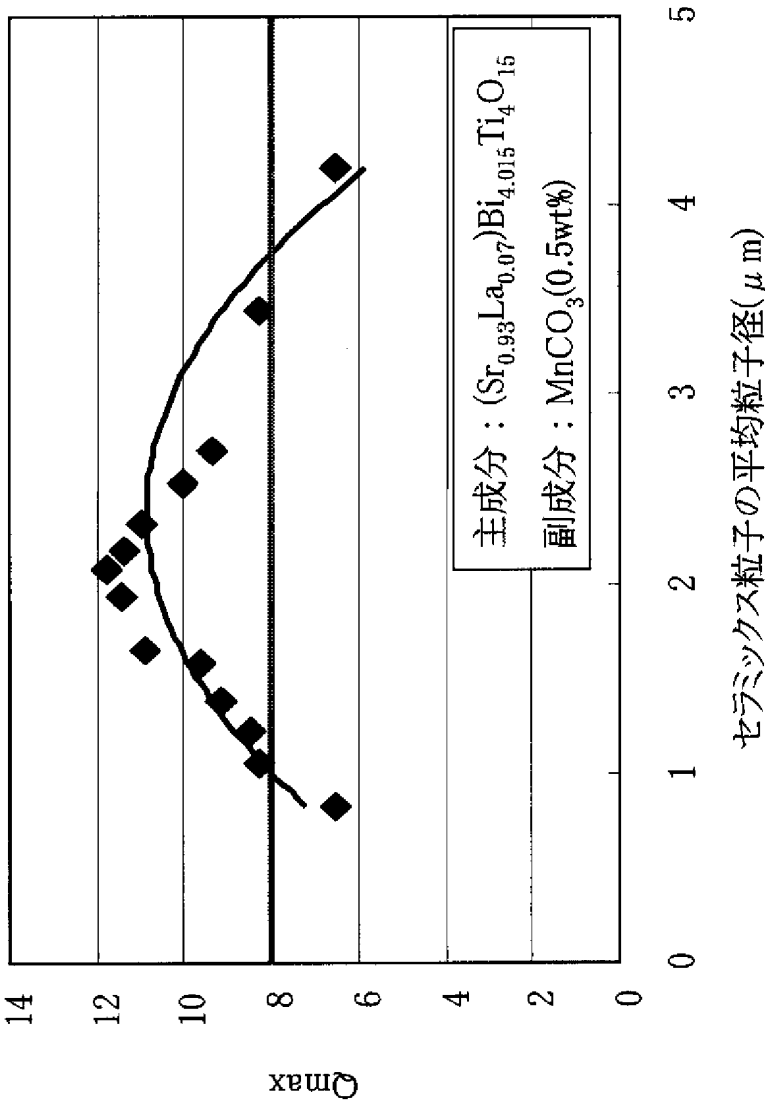


5 μ m

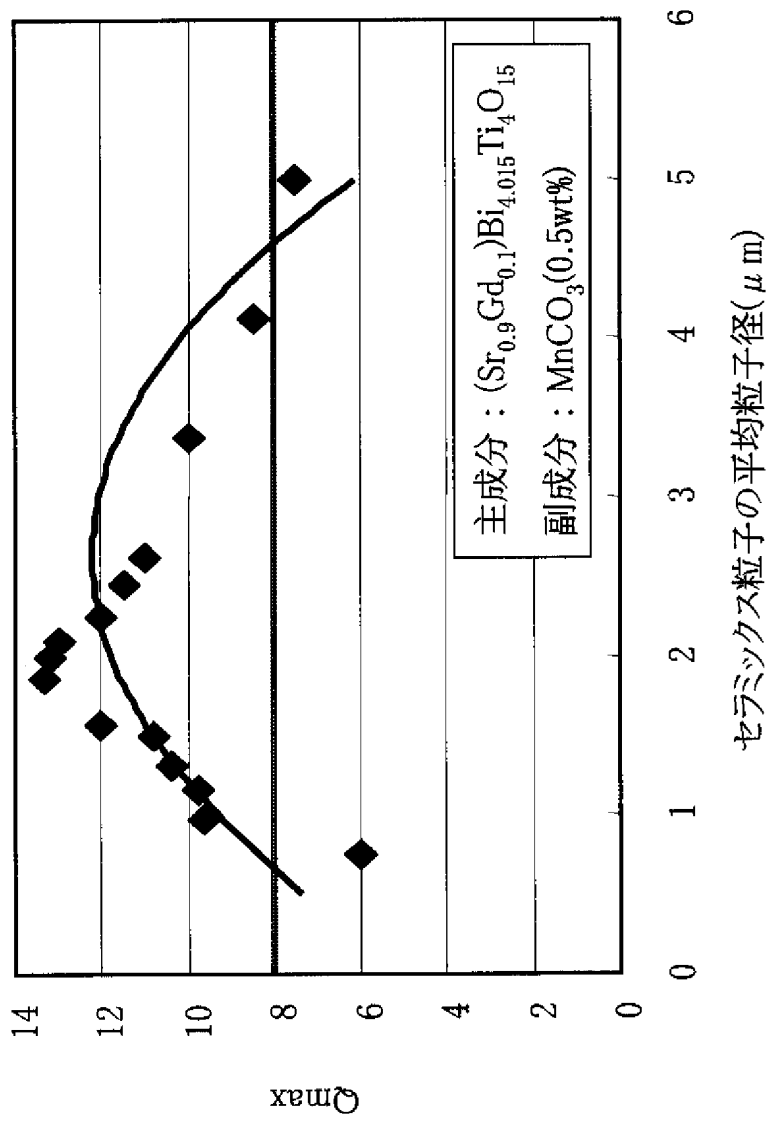
[図5]



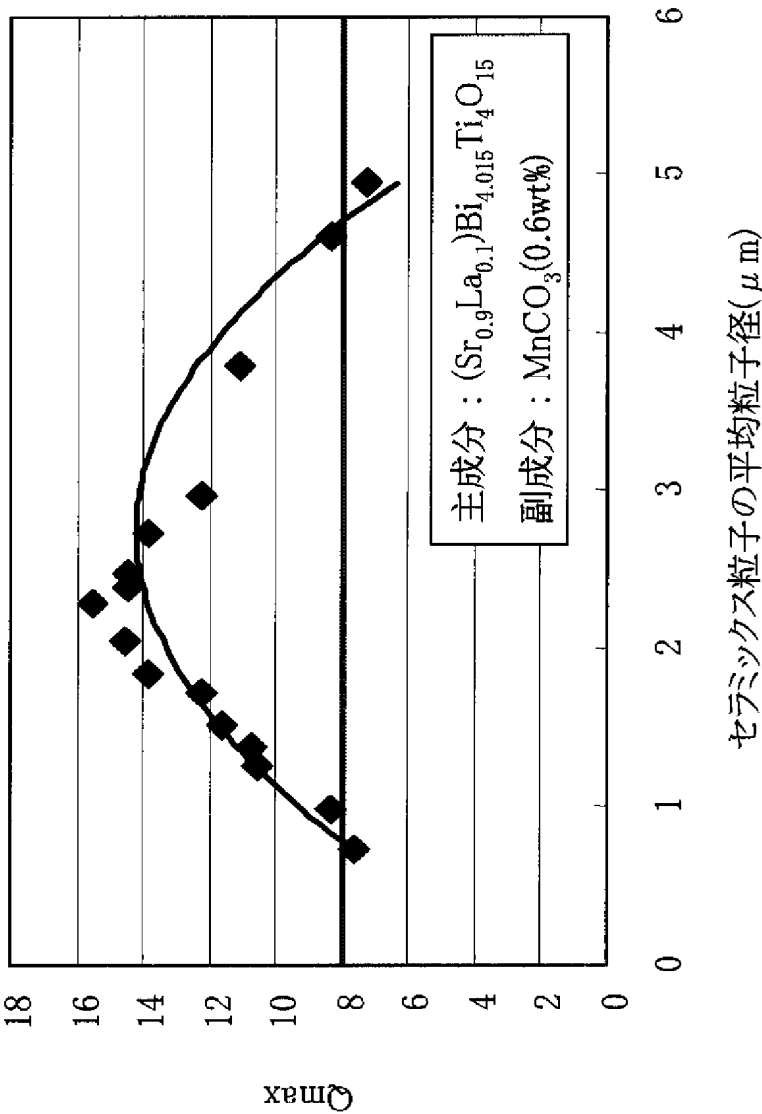
[図6]



[図7]



[図8]

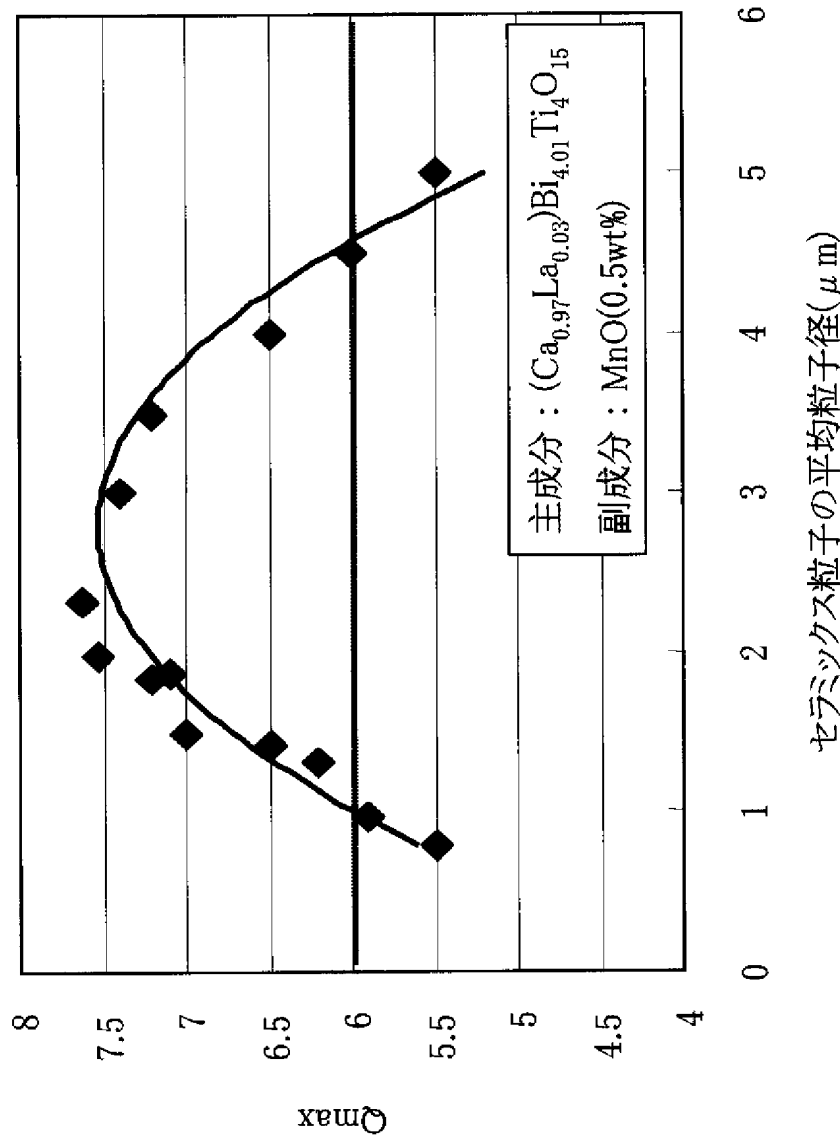


[図9]

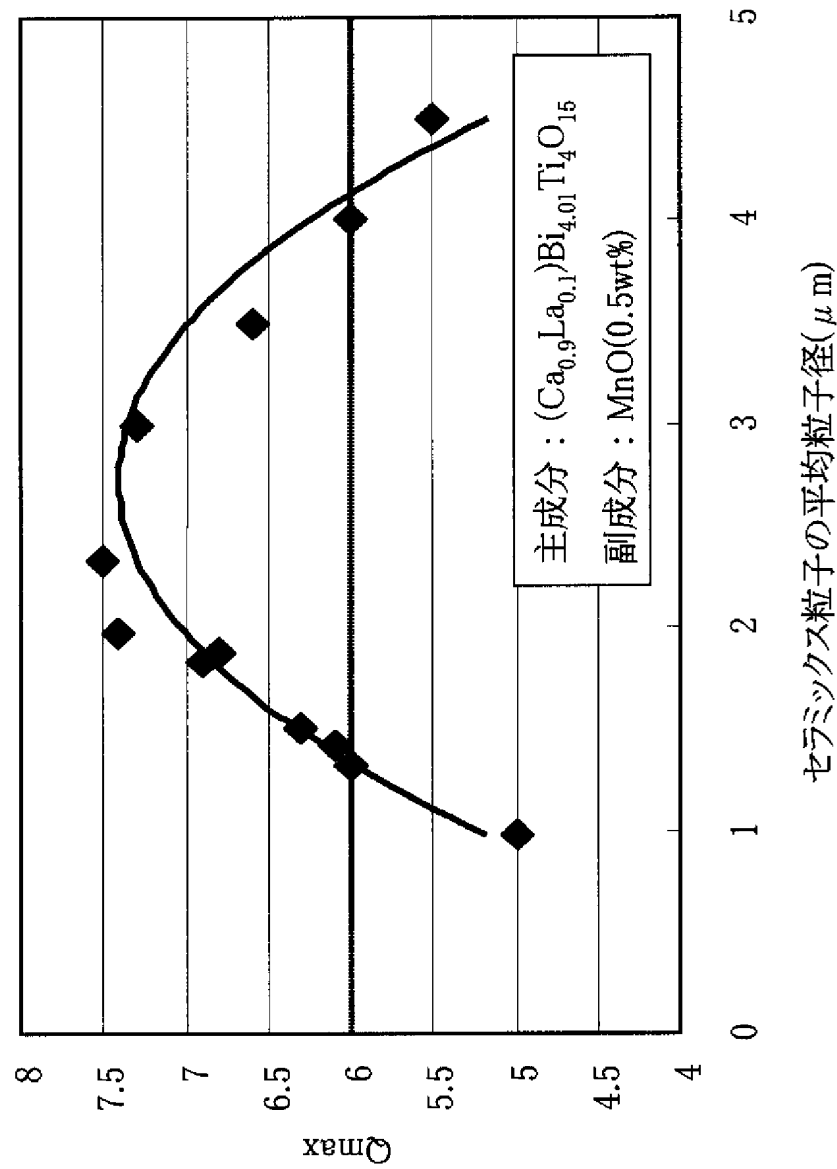


1 μ m

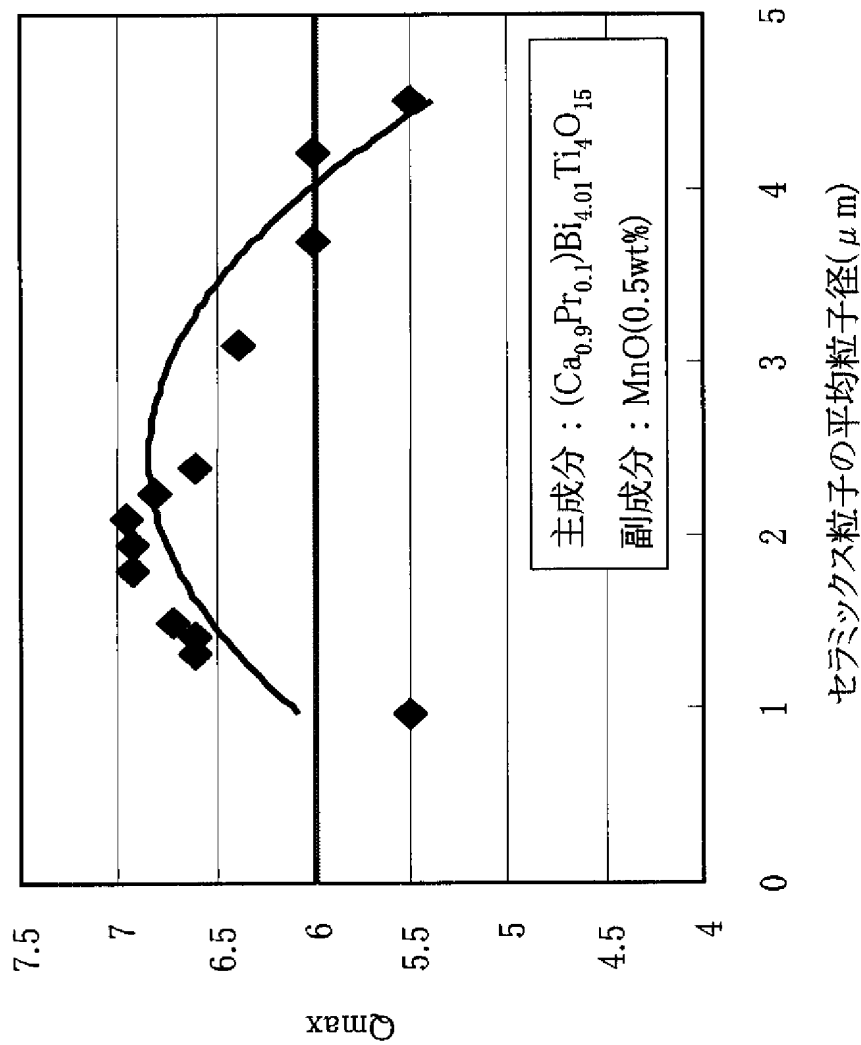
[図10]



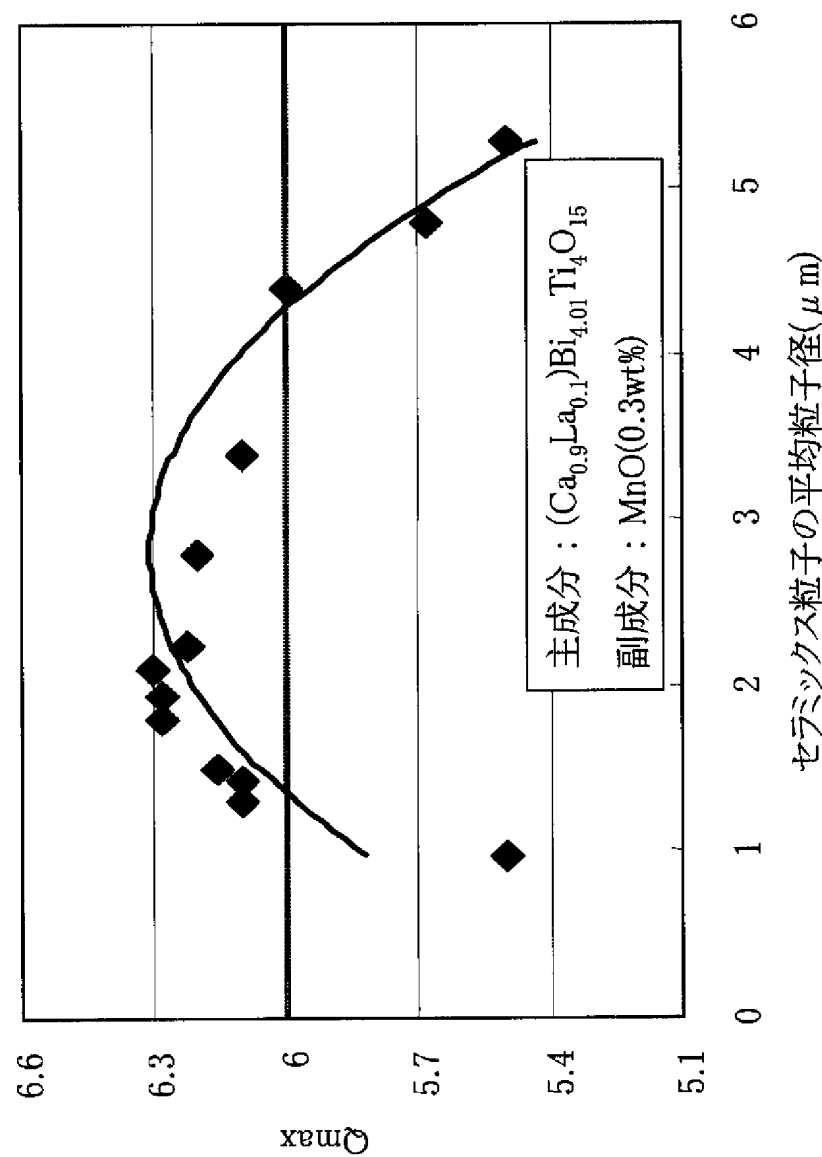
[図11]



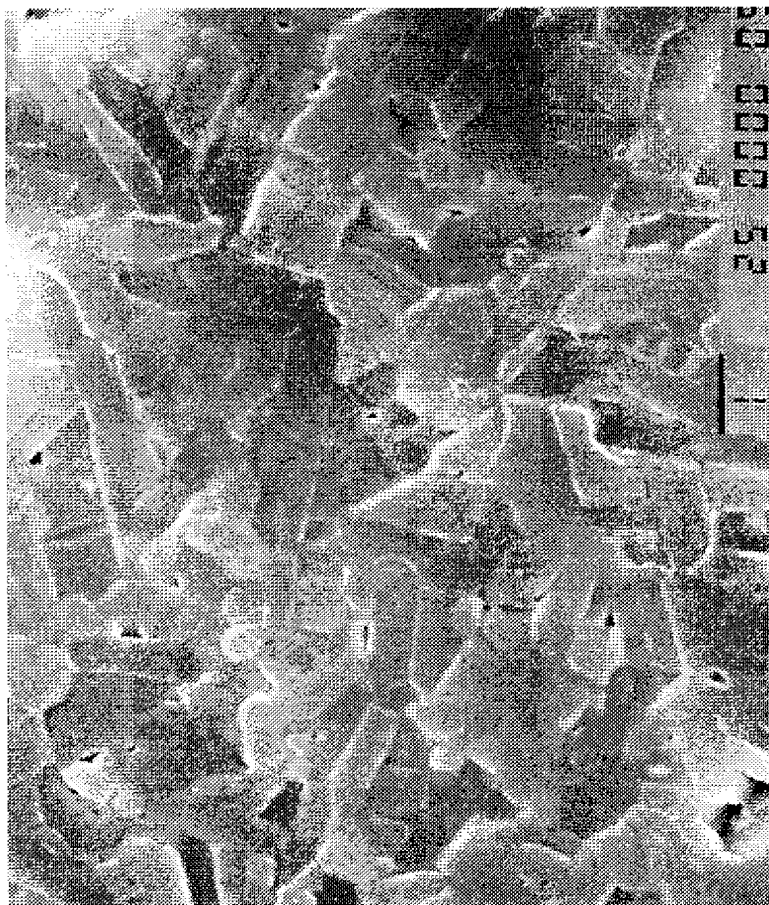
[図12]



[図13]

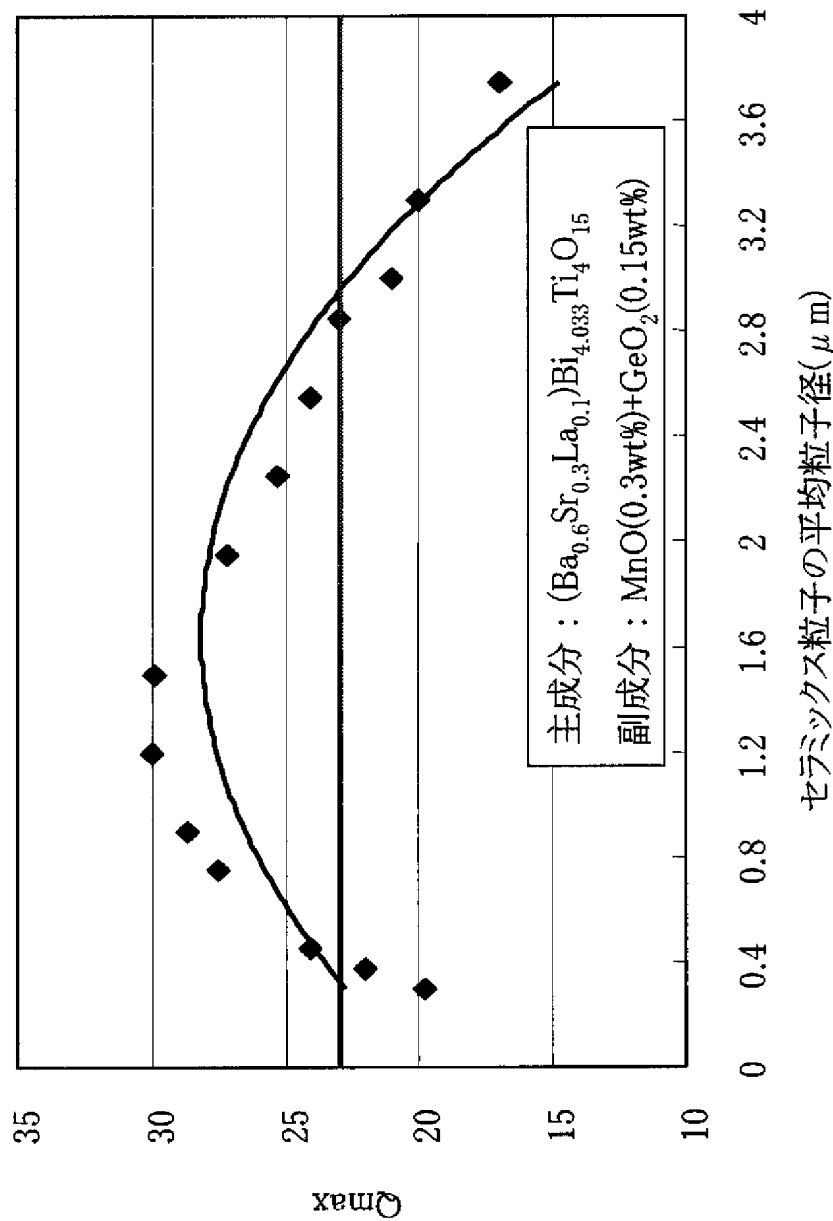


[図14]

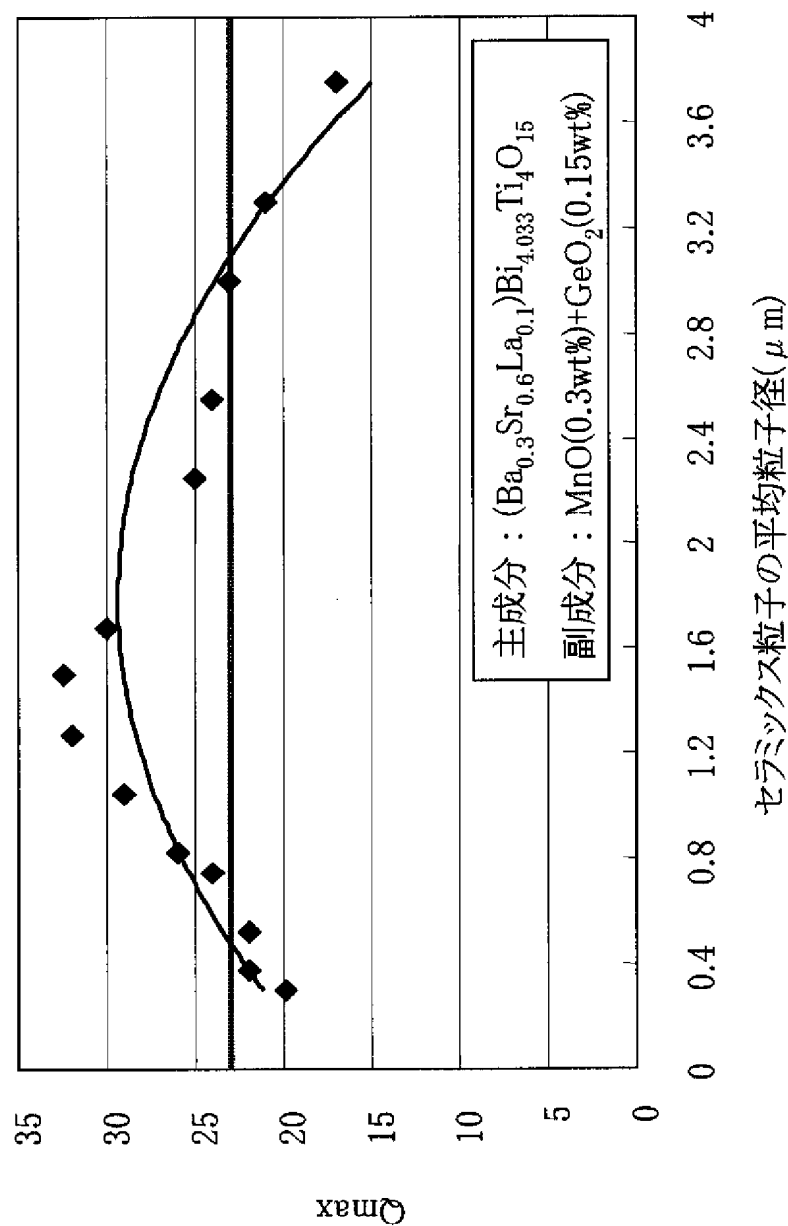


1 μm

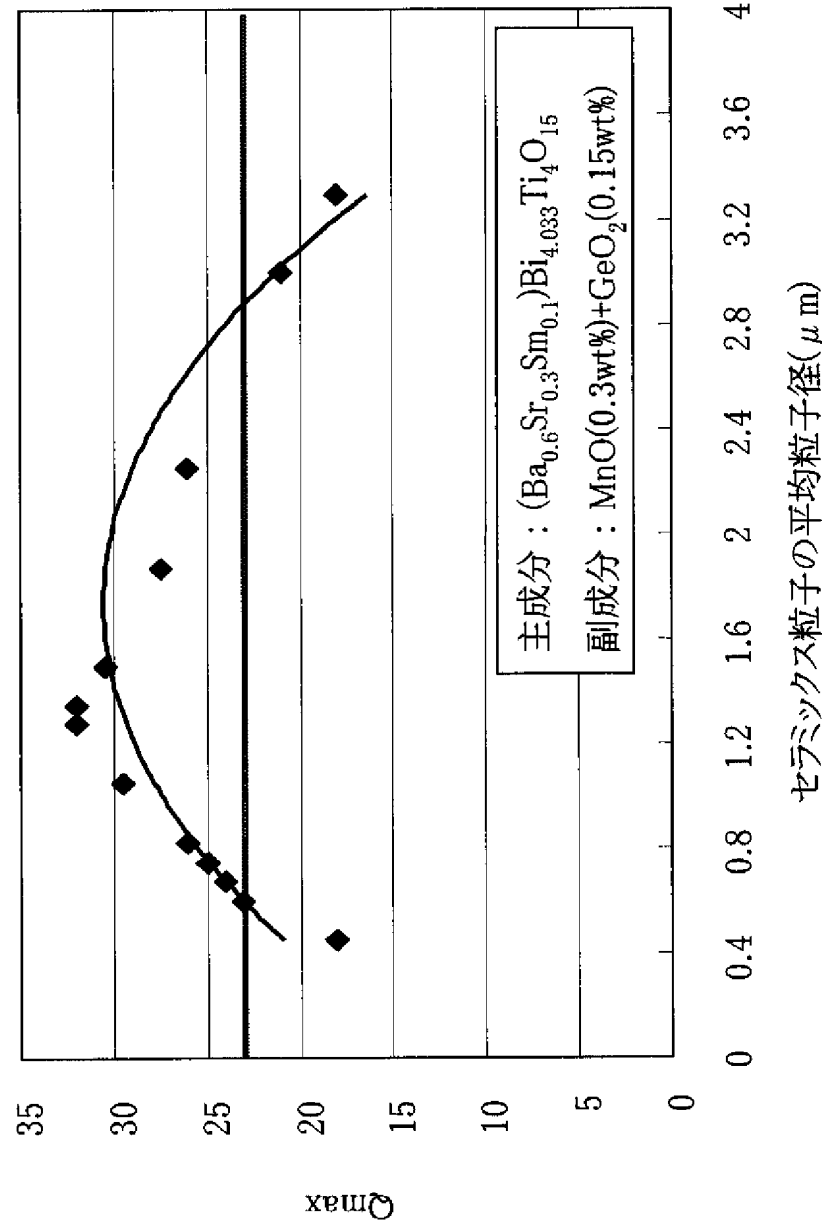
[図15]



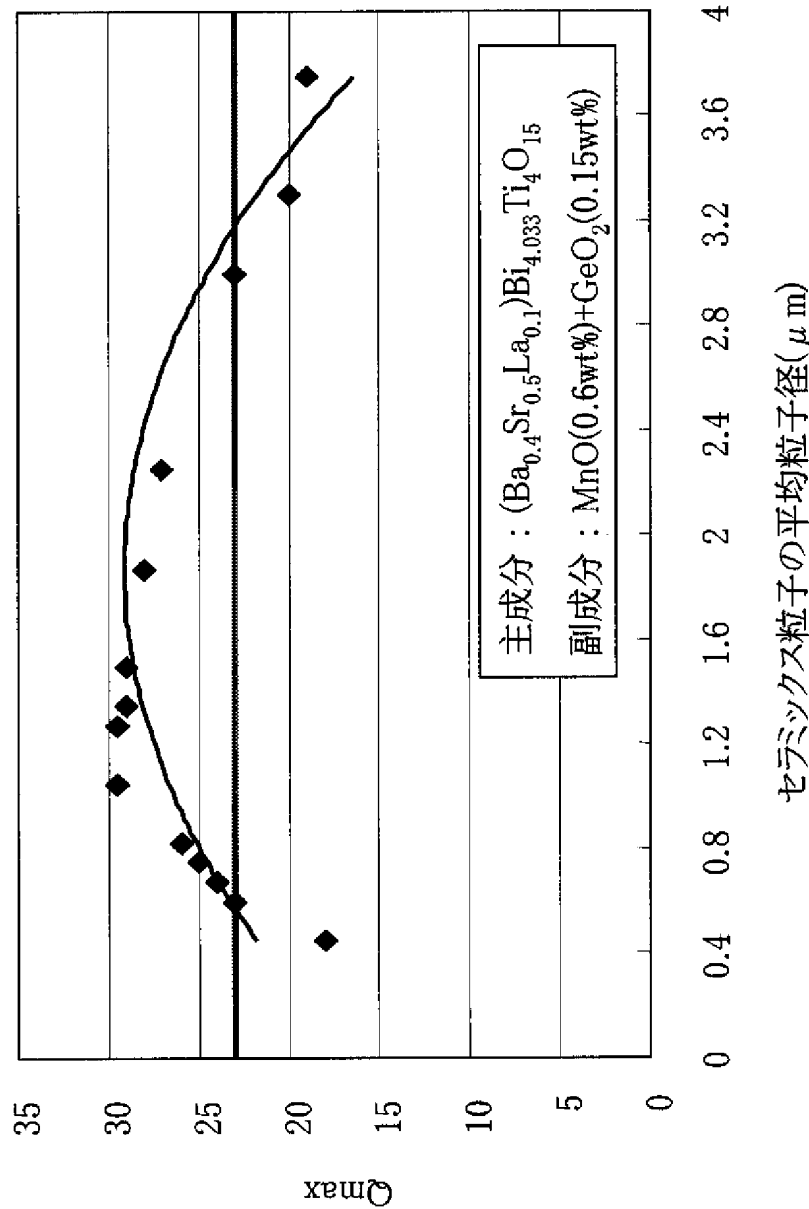
[図16]



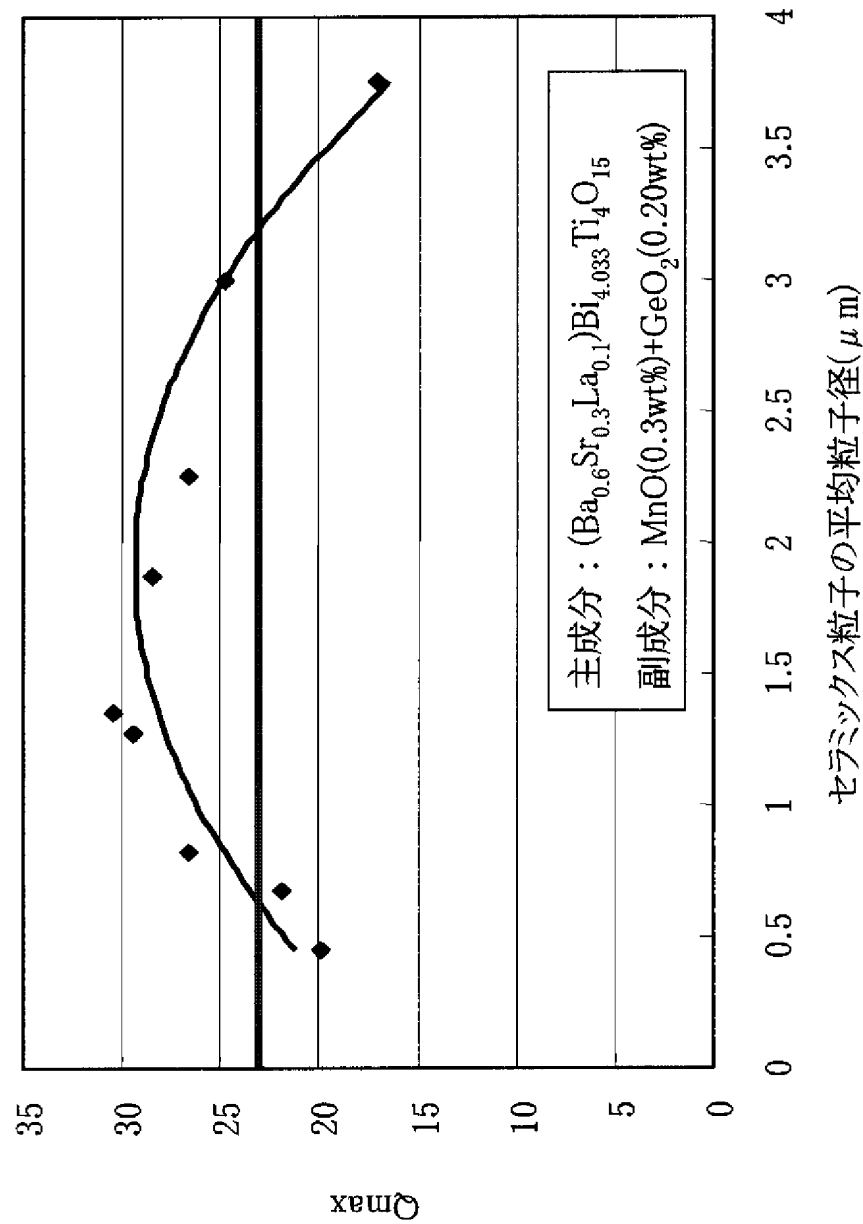
[図17]



[図18]



[図19]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018034

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C04B35/475

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C04B35/462-35/475, H01L41/187

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-356369 A (TDK Corp.), 13 December, 2002 (13.12.02), Par. No. [0025]; examples 1 to 2 (Family: none)	1-10
X	JP 2001-220226 A (TDK Corp.), 14 August, 2001 (14.08.01), Par. No. [0020]; examples (Family: none)	1-5
X	JP 2003-335577 A (TDK Corp.), 25 November, 2003 (25.11.03), Par. No. [0023]; examples (Family: none)	11-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 March, 2005 (08.03.05)

Date of mailing of the international search report
29 March, 2005 (29.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C04B 35/475

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C04B 35/462-35/475 H01L 41/187

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2005年
 日本国登録実用新案公報 1994-2005年
 日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-356369 A (ティーディーケイ株式会社) 2002. 12. 13, 段落0025, 実施例1-2 (ファミリーなし)	1-10
X	JP 2001-220226 A (ティーディーケイ株式会社) 2001. 08. 14, 段落0020, 実施例 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 2003-335577 A (TDK株式会社) 2003. 11. 25, 段落0023, 実施例 (ファミリーなし)	11-15

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 03. 2005

国際調査報告の発送日

20. 3. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大橋 賢一

4 T

8825

電話番号 03-3581-1101 内線 6791